ÜBER DIE

SALPETERSÄUREBESTIMMUNG

NACH PELOUZE-FRESENIUS

ANTON GROEBL.

Über die

Salpetersäurebestimmung

nach

Pelouze-Fresenius.

Von der
Kgl. Technischen Hochschule zu München
zur Erlangung der Würde eines
DOKTORS DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN
(Doktor-Ingenieurs)
genehmigte Dissertation.

ACAD. LAND BAU. BIBL.

Vorgelegt von
Anton Groebl
aus **Dillingen** a. Donau.

Referent:
Prof. Dr. Wilhelm Muthmann.

Korreferent:
Prof. Dr. Andreas Lipp.

Tag der mündlichen Prüfung: 25. Juli 1911

München.
Buchdruckerei J. Fuller, Weinstrasse 3.
1911.

Die vorliegende Arbeit wurde im anorganisch-chemischen Laboratorium der Kgl. Technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Dem Vorstande desselben, Herrn Prof. Dr. Wilhelm Muthmann, sowie Herrn Dr. Karl Daniel, Assistent am genannten Institute, auf dessen Anregung hin und unter dessen Leitung die Arbeit entstand, fühle ich mich zu herzlichem Danke verpflichtet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555418_0070

Geschichtliche Entwicklung der Methode.

Vor dem Jahre 1775 kannte man keine Methode, selbst keine rohe, um den Salpeter auf seinen Gehalt zu prüfen. Man begnügte sich damit eine gewisse Quantität desselben in einem eisernen Löffel zu glühen, um aus den beim Verbrennen und Verknistern auftretenden Erscheinungen auf die relativen Mengen Salpeter und Kochsalz zu schließen.

Im Jahre 1783 schlug Guyton de Morveau ein analytisches Mittel vor, welches in der aufeinanderfolgenden Anwendung des Alkohols und des salpetersauren Bleioxyds bestand. Dieses noch sehr unvollkommene und dabei schwierig auszuführende Verfahren wurde allein in der Raffinerie zu Paris angewendet, wo die Proben unter den Augen Lavoisiers ausgeführt wurden; Beaumé substituierte dem Bleinytrat das Acetat, jedoch ohne Erfolg.

1789 glaubte man endlich erreicht zu haben, was man lange gesucht hatte. Riffault hatte die Idee den Alkohol durch eine gesättigte Salpeterlösung zu ersetzen. Lavoisier nahm diesen Gedanken auf und verlieh ihm die Stütze seiner großen Autorität; geleitet wie er selbst sagte jedoch durch einen Versuch von Geoffroy zeigte er, daß in dem Riffault'schen Verfahren eine Fehlerquelle liege, welche darin besteht, daß das Chlornatrium zum Schaden des Lieferanten die Auflösung einer beträchtlichen Menge Salpeters in der Probe bewirkt.

Zu derselben Zeit war in Schweden die von Schwartz vorgeschlagene Methode in Gebrauch. Man schmilzt den Salpeter, gießt ihn in Tafeln und zerbricht sie. An der Textur kann man schätzungsweise den Gehalt an Kochsalz bestimmen.

Huß löste eine bestimmte Menge Rohsalpeter in

Wasser von bestimmter Temperatur und beobachtete den Temperaturgrad wenn die erste Kristallisation eintritt.

Gay-Lussac mischt eine abgewogene Quantität Salpeter mit halb so viel Kohle und vier Teilen Kochsalz, glüht und bestimmt die gebildete Menge kohlensaures Kali durch Neutralisieren mit einer Schwefelsäure von bekanntem Gehalt.

Als zuverlässig gab dann Moritz Meyer[1]) folgende Methode an. Er mengt eine bestimmte Quantität Rohsalpeter mit der Hälfte Schwefel und fünf Teilen Chlornatrium (frei von Schwefelsäure). Das Gemenge wird in einem Porzellantiegel geglüht, bis die Schwefelflamme verschwindet, dann in destilliertes Wasser gegeben, mit Salpetersäure versetzt, filtriert und mit Bariumchlorid die Schwefelsäure quantitativ bestimmt.

Gossart suchte den Grad der Reinheit des Rohsalpeters dadurch zu bestimmen, daß er das Salz mit Schwefelsäure mischte und es durch eine titrierte Lösung von Eisenvitriol zerlegte. Er hielt die Operation für beendet, wenn nach dem Erhitzen die Flüssigkeit in einer kleinen davon abgeschiedenen Menge durch Kaliumeisencyanid Eisenoxydul nachweisbar war.

Dieses Prinzip nahm dann Pelouze[2]) auf und baute darauf seine Methode, die allen damals bekannten entschieden an Genauigkeit überlegen war:

»In einen Kolben von 150 ccm Inhalt bringt man 2 g Klaviersaiten und schüttet darauf 80—100 g konz. Chlorwasserstoffsäure. Der Kolben wird durch einen Kork verschlossen, welcher mit einer in eine Spitze ausgezogenen offenen Glasröhre versehen ist, worauf man das Eisen bei gelinder Wärme auflöst. Sowie die Auflösung erfolgt ist, bringt man 1,200 g des Salpeters, der zu prüfen ist, hinein; sogleich wird der Kolben geschlossen und bis zum Sieden erhitzt. Die Flüssigkeit bräunt sich stark; dicke Dämpfe

[1]) Journ. f. pr. Chem. 1. 96. (1834).

[2]) Compt. rend. XXIV. p. 209 (1847)
Journ. f. prakt. Chem. 40. 324 (1847).

von Chlorwasserstoffsäure beladen mit Stickstoffoxyd entweichen durch die Spitze mit Heftigkeit und hindern den Zutritt der Luft. Bald verliert die Flüssigkeit ihre braune Farbe; sie wird gelb, klärt sich auf; während die Masse 5—6 Minuten gekocht hat und nachdem sie völlig durchsichtig geworden, zieht man sie vom Feuer und schüttet sie, nebst Spülwasser, mit dem man den Kolben sorgfältig reinigt, in einen Ballon von etwa 1 L Inhalt, welchen man fast völlig mit gewöhnlichem Wasser füllt. Sodann fügt man mit einer graduierten Bürette eine titrierte Lösung von übermangansaurem Kali hinzu. Durch eine Bewegung des Kolbens mischt man die Flüssigkeiten«.

Fr. Mohr,[1]) Abel und Bloxam[2]) und Fresenius[3]) fanden übereinstimmend, daß die Ausführungsbestimmungen von Pelouze zu unzuverlässigen Resultaten führen. Der letztere modificierte daraufhin die Methode so wesentlich, daß die Fehlerquellen möglichst vermieden und befriedigende Resultate erzielt wurden.

Nach der Pelouze'schen Methode wird das verbleibende Eisenoxydul bestimmt. Das Verfahren ist also eine Restmethode. Es konnte infolgedessen nicht lange ausbleiben, daß auch Versuche gemacht wurden, das gebildete Eisenoxyd direkt zu bestimmen.

Im Jahre 1860 wandte Karl Daniel Braun[4]) dieses Prinzip zuerst an und bestimmte das Eisenoxyd durch Titrieren mit Jodkalium. Er setzt Jodkalium im Überschuß zu, erwärmt gelinde, kühlt ab und ermittelt das ausgeschiedene Jod mit unterschwefligsaurem Natrium.

Fresenius[5]) schlug zu demselben Ende Zinnchlorür vor. Er bringt das Nitrat mit einer Lösung von Eisenvitriol in Salzsäure (deren Oxydgehalt er bestimmt) in einen langhalsigen Kolben, auf den ein doppelt durch-

[1]) Lehrb. d. Titriermethode 3. Aufl. S. 199.

[2]) Quart. Journ of the Chem. Soc. IX. No. 34 p. 97. Journ. f. prakt. Chem. 69. 262.

[3]) Ann. d. Chem. u. Pharm. 106. 217 (1858).

[4]) Journ. f. prakt. Chem. 81. 421.

[5]) Z. f. Annal. Chem. 1. 26 und 36 (1862).

bohrter Pfropfen paßt. Derselbe trägt Gaseinleitungs- und Ableitungsrohr. Durch das Gaseinleitungsrohr wird Kohlensäure durchgeleitet und zum Sieden erhitzt, bis sich die reine Farbe des Eisenchlorids zeigt. Dann bestimmt er das Eisenchlorid mit Zinnchlorür und den Überschuß des letzteren mit Jodlösung.

Josef Maria Eder,[1]) der in seiner umfangreichen Abhandlung »Über einige Methoden der Bestimmung der Salpetersäure« auch über diese Methode Versuche anstellte, konnte wenig Neues hinzufügen.

Im Jahre 1904 brachte Léon Debourdeaux[2]) neue Modifikationen des Verfahrens zur Bestimmung der Salpetersäure nach der Methode Pelouze-Fresenius. Er benützt den von Fresenius bei der Modifikation des Braunschen Verfahren angegebenen Apparat,[3]) bringt jedoch noch einen Rückflußkühler an. Die Eisenlösung von bekanntem Titer führt er durch das Gaseinleitungsrohr in den Kolben ein. Das noch vorhandene Eisenoxydul titriert er mit Kaliumpermanganat zurück.

Nach dieser Übersicht ist es falsch, wenn man Pelouze die Priorität der Idee zuschreibt, die Nitrate durch Eisenoxydulsalze zu zerlegen, wie er selbst zugibt.[4]) Gossart gebührt das Verdienst diese Reaktion zur Bestimmung der Salpetersäure vorgeschlagen zu haben, freilich ein ganz unzulängliches Verfahren einschlagend. Pelouze aber hat die Methode erst zu einer brauchbaren gemacht.

Das Verfahren zur direkten Bestimmung des gebildeten Eisenchlorids stammt von Braun und man hätte somit zwei Methoden zu unterscheiden, die man bezeichnen kann als Pelouze[5])-Fresenius[6]) und Pelouze[5])-Braun[7])-

[1]) Z. f. an. Chem. 16. 267. (1877).
[2]) Bull. de la Soc. Chim. Paris 31. 1—3.
[3]) Z. f. an. Chem. 1. 36 (1862).
[4]) Journ. f. prakt. Chem 40. 324.
[5]) Compt. rend. XXIV p. 209. Journ. f. pr. Chem. 40 324.
[6]) Ann. d. Chem. und Pharm. 106. 217 (1858).
[7]) Journ. f. pr. Chem. 81. 421.

Fresenius[1]). Das Prinzip der beiden Methoden ist dasselbe, nämlich die Reduktion des Nitrates durch Eisenoxydullösung. Die Endbestimmung ist jedoch verschieden. Im ersten Fall geschieht die Bestimmung des übrigbleibenden Eisenoxyduls mit Kaliumpermanganat, im zweiten Fall wird das gebildete Eisenchlorid mit Zinnchlorür bestimmt. Schon Fresenius[1]) hält die beiden Methoden ganz getrennt und Eder[2]) folgt diesem Beispiele. Auffallend ist daher, daß in dem analytischen Lehrbuch von Treadwell[3]) für die Bestimmung des gebildeten Ferrisalzes nur das Verfahren von Braun angegeben ist, während in dem Lehrbuch von Kiliani[4]) an die älteren Ausführungsbestimmungen von Fresenius[5]), die er bei der Modifikation des Pelouze'schen Verfahrens gab, die Bestimmung des Ferrisalzes nach Fresenius mit Zinnchlorür unter Literaturangabe Z. f. an. Chem. 1. 26. angeschlossen ist. Es wird wohl beiden Verfassern die betreffende Abhandlung von Fresenius, welche sich mit der K. D Braun'schen Methode befaßt, entgangen sein.

Von den hier genannten Methoden beabsichtigte ich nun die von Pelouze-Braun-Fresenius herrührende auf ihre Brauchbarkeit und Genauigkeit zu prüfen Da als Maßflüssigkeit eine Zinnchlorürlösung zur Verwendung kommen sollte, so handelt es sich zunächst um die Feststellung ihres Wirkungswertes in Bezug auf Salpetersäure. Fresenius benützte als Urprüfungssubstanz eine Eisenchloridlösung von bekanntem Gehalt. Da indes wie Harster[6]) nachwies, die Einstellung salzsaurer Zinnchlorürlösungen auf verschiedene Urprüfungssubstanzen zu zum Teil nicht unwesentlich verschiedenen Wirkungswerten führt und insbesonders im vorliegenden Fall wegen des komplizierten Reaktionsmechanismus und der umständlicheren

[1]) Z. f. an. Chem. 1. 34 (1862).
[2]) Z. f. an. Chem. 16. 267 (1877).
[3]) Quant. Anal. 4. Aufl. S. 487.
[4]) Lehrb. d. an. Chem. 5. Aufl. (1903) S. 333.
[5]) Ann. d. Chem. und Pharm. 106. 217 (1858).
[6]) Inaug. Diss. d. K. Techn. Hochsch. München 1909.

Arbeitsweise keineswegs von vornherein angenommen werden kann, daß eine auf Eisen eingestellte Zinnchlorürlösung einer solchen, die auf Nitrat eingestellt ist, äquivalent sei, beziehungsweise unmittelbar gegeneinander vertauscht werden könnte, so hielt ich es für am richtigsten, den Wirkungswert meiner Maßflüssigkeit direkt auf Salpeter zu ermitteln und mit dieser Lösung die Bestimmungen dann auszuführen.

Vorbereitender Teil.

I. Konzentration, Zusammensetzung und Eigenschaften der Lösungen.

a) Die Zinnchlorürlösung.

Nach eingehenden vergleichenden Untersuchungen von Harster[1]) über die Konzentration und den Salzsäuregehalt der zum Titrieren geeignetsten Zinnchlorürlösung darf ich mich darauf beschränken die Darstellung einer solchen hier folgen zu lassen.

Harster hat gefunden, daß sich eine halbnormale Zinnchlorürlösung, die in Bezug auf Salzsäure 5fach normal ist, praktisch unbegrenzte Zeit hält.

Das Normalgewicht des Zinns als Reduktionsreagens aufgefaßt ist nach der Gleichung

$$\frac{Sn + 2\ HCl}{2} = \frac{Sn\ Cl_2 + 2\ H}{2}$$

gleich der Hälfte des Atomgewichts also $\frac{119{,}0}{2} = 59{,}5$.

Für einen Vorrat von 3 L einer halbnormalen Zinnchlorürlösung sind daher $\frac{59{,}5 \times 3}{2} = 89{,}25$ g Zinn zu verwenden.

Da nun Stanniol schon ein sehr reines Präparat darstellt, so kann man zweckmässig dieses als Ausgangsmaterial benützen, nimmt jedoch in Hinsicht auf einen zu erwartenden Rückstand beim Lösen etwas mehr. Ich verwendete

[1]) loc. cit. S. 2—7.

für zwei herzustellende Lösungen von je 3 L immer 100 g Stanniol. Der Rückstand, den man erhält, besteht jedoch nicht, wie man annehmen sollte, aus den im Stanniol enthaltenen Verunreinigungen, sondern aus schwarzflockigem und ungelöstem Zinn, das sich erst nach längerem Kochen mit Salzsäure und selbst dann nicht vollständig löst. Das Stanniol, das ich benützte, enthielt nach einer qualitativen Untersuchung in 10 g außer einer geringen Menge Eisen keine weiteren Verunreinigungen. Der Überschuß an Stanniol bietet noch den weiteren Vorteil, daß die hergestellte Lösung auf jeden Fall zu konzentriert wird und infolgedessen nur durch Verdünnung auf den verlangten Gehalt gebracht werden muß. Zur Auflösung des Stanniols verwendete ich 6fach normale Salzsäure, hergestellt durch Verdünnung einer genau eingestellten 10fach Normalsäure im Verhältnis 6 : 10. Die Menge derselben war nun so zu berechnen, daß nach Auflösung des Stanniols und Auffüllen der Lösung auf das erforderliche Quantum von 3 L dieselbe genau 5fach normal war.

Zur Auflösung von 100 g Stanniol in 6fach normaler Salzsäure werden verbraucht

$$59{,}5 : \frac{1000}{6} = 100 : x \qquad x = 280{,}1 \text{ ccm}$$

zur Herstellung von 3 L 5fach normaler Salzsäure aus gegebener 6fach Normalsäure benötigt man

$$5 : 6 = x : 3000 \qquad x = 2500 \text{ ccm}$$

Summa: 2780,1 ccm

Die Lösung wurde in zwei Portionen vorgenommen. Auf je 50 g Stanniol wurden 1390 ccm 6fach normaler Salzsäure verwendet.

In einen 2 L-Kolben wurde die erforderliche Menge Salzsäure gegeben dazu die abgewogene Menge Stanniol (50 g) in kleine Blätter zerrissen und das Ganze auf einem Asbestdrahtnetz mit kleiner Flamme gelinde erwärmt. Der Kolben war zur Vermeidung von Konzentrationsänderungen mit einem Rückflußkühler versehen; außerdem war an diesen zur Absorption eventuell entweichender

Salzsäuredämpfe noch ein mit Wasser beschicktes Doppelkölbchen vorgeschaltet. Nach einem Vorschlag Mohr's[1]) gab auch ich bei der ersten Portion ein blankes Platinblech in die Lösung um eine Beschleunigung des Lösungsprozesses zu erzielen, ließ dasselbe jedoch bei Herstellung der weiteren Lösungen fort, da ich einen besonderen Vorteil nicht ersehen konnte. Ein solcher ist auch bei der großen Substanzmenge kaum zu erwarten. Übrigens kann man leicht durch stärkeres Erhitzen bis nahe zur Siedetemperatur eine Beschleunigung des Prozesses bewirken, ohne irgendwelchen Einfluß auf die Konzentration der Lösung. Sobald die Wasserstoffentwicklung geringer wurde, leitete ich durch die Flüssigkeit Kohlensäure aus einem Thieleapparat, indem ich den Strom so regelte, daß aus dem vorgeschalteten Doppelkölbchen gerade noch langsam Blasen aufstiegen. Nach Beendigung der Reaktion ließ ich den Kohlensäurestrom erkalten. Dieser Prozeß kann beschleunigt werden durch Anwendung kalter Wasserbäder natürlich mit der nötigen Vorsicht. Dabei muß der Kohlensäurestrom vor dem Einbringen in das kalte Bad verstärkt werden, damit nicht durch rasches Abkühlen Luft in den Kolben gesaugt wird. Nach dem Erkalten wurde durch ein Faltenfilter filtriert und zwar sofort in die Vorratsflasche, aus welcher die Luft durch Kohlensäure verdrängt war, um Oxydation der Lösung zu verhindern. Nach erfolgter Verdünnung mit Wasser auf 3 L wurde mit reinem Jod eine Gehaltsprobe gemacht, die natürlich eine zu hohe Konzentration ergab. Es wurde dann mit 5 fach normaler Salzsäure weiter verdünnt, bis der gewünschte Gehalt erreicht war.

Da bei einer solch stark konzentrierten Lösung besonderer Wert auf möglichst exakte Messung der ausfliessenden Volumina gelegt werden muß, so sind alle jene Bedingungen, von denen eine Beeinflussung der Volumina zu erwarten ist, aufs genaueste zu kontrollieren. Dazu gehört in erster Linie eine sorgfältige Prüfung

[1]) Lehrb. d. chem. anal Titriermethode 6. Aufl. S. 337.

der für die Aufnahme der Zinnchlorürlösung bestimmten Maßbürette. Ich habe dieselbe nach der üblichen Methode mit Wasser ausgewogen beziehungsweise eine Korrektionstabelle angefertigt.[1]) Unter Berücksichtigung der von Harster[2]) angegebenen Methode regulierte ich dabei die Ausflußgeschwindigkeit so, daß in der Zeiteinheit 3 Tropfen von der Bürettenspitze fielen.

Während man bei Zehntelnormallösungen sich im allgemeinen begnügt, die Temperaturkorrektion mit dem Ausdehnungskoefficienten für Wasser zu berechnen, ist dies im vorliegenden Fall wegen der hohen Konzentration der Lösung nicht mehr statthaft, sodaß der Ausdehnungskoefficient experimentell zu bestimmen war. Zu diesem Zwecke wandte ich nach Kohlrausch[3]) die Methode »Mit konstantem Gefäß« an. Die Beobachtungen wurden bei den Temperaturen 15° C und 25° C mit einem Pyknometer von 25 ccm Volumen ausgeführt. Unter Zugrundelegung eines kubischen Ausdehnungskoefficienten des Glases von $3\beta = 0{,}000024$ geschah die Berechnung nach folgender Formel

$$\alpha = 3\beta \cdot \frac{p}{p'} + \frac{1}{t'-t} \cdot \frac{p-p'}{p'}$$

Dabei ist $t = 15^0$, $t' = 25^0$, p = Flüssigkeitsgewicht bei 15^0, p' = Flüssigkeitsgewicht bei 25^0.

Für meine erste Lösung fand ich so nach zwei Bestimmungen einen mittleren Ausdehnungskoefficienten von

a) 0,0003477
b) 0,0003625
Im Mittel 0,000355

Für meine zweite Lösung, die ich später herzustellen hatte, fand ich einen mittleren Ausdehnungskoefficienten aus 3 Parallelbeobachtungen von

a) 0,000343
b) 0,000347
c) 0,000339
Im Mittel 0,000343

[1]) Siehe Anhang.
[2]) loc. cit. Anhang.
[3]) Lehrb. d. prakt. Phys. 9. Aufl. S. 163.

Man sieht daraus, daß die beiden Lösungen in ihren Eigenschaften gut übereinstimmen und es darf mithin für jede annähernd halbnormale und 5fach normal salzsaure Zinnchlorürlösung als mittlerer Ausdehnungskoefficient zwischen den Temperaturen 15° und 25° die Zahl

0,000349

angenommen werden.

Die Reduktion der Volumina auf 15° geschieht nun folgendermassen: Da der mittlere Ausdehnungskoefficient den Betrag angibt, um welchen sich 1 ccm bei Erhöhung der Temperatur um einen Grad ausdehnt, so ist dieser Betrag abzuziehen. Habe ich z. B. bei der Temperatur 25° das Volumen 20 ccm abgelesen, so muß ich von diesen 20 ccm abziehen das Produkt

$$0.000349 \cdot 20 \times (25 - 15^0)$$

Es ist begreiflich, daß bei Berücksichtigung dieser Größen ganz bedeutende Fehler verschwinden müssen, da ja der Ausdehnungskoefficient meiner Lösung fast doppelt so groß ist wie der von Wasser und ich glaube dies durch meine nachfolgenden Versuche hinreichend bewiesen zu haben.

b) Die Jodlösung.

Nach dem Vorgehen von Fresenius[1]) verwendete auch ich zum Zurücktitrieren von überschüssigem Zinnchlorür eine Jodlösung. Der Gehalt derselben, der ohnehin durch verschiedene Faktoren einer sehr starken Veränderung unterworfen ist, braucht nicht genau bekannt zu sein. Nach Fresenius wird der Wirkungswert der Jodlösung auf die Zinnchlorürlösung gesondert festgestellt und zwar bei jeder Versuchsreihe eigens.

Fresenius verwendete eine Auflösung von Jod in Jodkalium, welche etwa 0,005 g Jod in 1 ccm enthielt. Dieselbe war also ungefähr $\frac{1}{25}$ normal. Lunge[2]) schlägt

[1]) Z. f. anal. Chem. 1. 26. (1862).

[2]) Chem. techn. Untersuchungsmeth. 1. 131.

eine $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung vor, die er folgendermassen bereitete: »Man wiegt 12,7 g oder ein wenig mehr umsublimiertes Jod auf einer Tarierwage ab, schüttet es in einen Literkolben, der schon eine Lösung von 15—18 g Jodkalium in ca. 30 g Wasser enthält, verschließt den Kolben, schüttelt öfters, bis sich das Jod vollständig gelöst hat und verdünnt bis zur Marke«. Nach Erfahrungen im hiesigen Laboratorium, denen auch ich folgte, wird das Jod (12,7 g) in einer Jodkaliumlösung von 25 g auf 50 ccm Wasser gelöst. Auch Treadwell[1]) gibt ein ähnliches Rezept an.

Für gewöhnlich mag die $\frac{1}{10}$ normale Jodlösung genügen und erfüllt auch für gelegentliche einmalige Untersuchungen ihren Zweck vollständig. Für genauere Untersuchungen jedoch und besonders bei Arbeiten, bei welchen es sich darum handelt, verschiedene Werte unter sich zu vergleichen, ist dieselbe unzureichend Dem Beispiel Harsters[2]) folgend verwendete deshalb auch ich eine $\frac{1}{100}$ normale Jodlösung, die durch 10faches Verdünnen der $\frac{1}{10}$ normalen Lösung hergestellt wurde. Die stärkere der beiden Lösungen wurde mit einer Bürette gemessen, die in $\frac{1}{20}$ ccm geteilt war, die schwächere in einer solchen mit $\frac{1}{10}$ ccm Teilung. Die Ausführung der Titrationen mit diesen beiden Lösungen geschah in derselben Weise wie Harster angegeben.

Was die Veränderlichkeit der Jodlösung anbelangt, so gibt Lunge[3]) zur Vermeidung derselben folgende Vorschriften: »Man bewahrt die Jodlösung in gut verschlossenen Flaschen an einem kühlen Ort auf, muß sie aber doch etwa einmal im Monate nachprüfen (dies kommt bei

[1]) Quantitat. Anal. 4. Aufl. S. 499.
[2]) loc. cit. S. 132.
[3]) loc. cit. S. 132.

mir in Wegfall), da leicht etwas Jod abdunsten kann. Aus demselben Grund soll man beim Arbeiten damit die Luft möglichst abhalten, also nicht in Bechergläsern oder Schalen, sondern in Flaschen oder enghalsigen Kolben titrieren und wenn möglich immer so, daß nicht die andere Flüssigkeit in die Jodlösung einläuft, sondern umgekehrt, damit letztere möglichst kurze Zeit der Luft ausgesetzt ist. Natürlich muß auch die Bürette, (die stets eine Glashahnbürette sein muß; Einfetten des Hahnes mit Vaselin ist statthaft) gut verschlossen sein und darf nur soweit gelüftet werden, um beim Titrieren das Ausfließen zu gestatten«. Diesen Vorschriften suchte ich folgendermaßen gerecht zu werden. Zum Titrieren benützte ich die Titrierkölbchen, welche schon Harster[1]) genau beschrieben hat, die mit eingeschmolzenem Gaseinleitungsrohr versehen sind. Die Kölbchen sind während des Titrierens mit der Ablaufspitze der Bürette durch eine Gummikappe verbunden, welche sehr gut einen Luftabschluß herbeiführt. Der Austritt der Luft ist durch ein kleines Loch, das seitwärts angebracht ist, gestattet. Ich verwendete jedoch hiezu nicht wie Harster angegeben, einen Gummischlauch, sondern einen Gummisauger von nebenbezeichneter Gestalt, wie sie in jedem Gummiwarengeschäft unter dem Namen »Krystall« für den Preis von 50 Pfg. erhältlich sind. Die obere geschlossene Kappe wird abgeschnitten und in die entstandene Öffnung ein durchlochtes Korkstückchen geschoben, mit welchem die Gummikappe an der Ablaufspitze der Bürette befestigt wird. Diese Vorrichtung hat gegen ein einfaches Gummischlauchstück den Vorteil einer viel leichteren Beweglichkeit infolge des verengerten Halsstückes. Für ihre praktische Anwendbarkeit spricht aber ganz besonders ihre Durchsichtigkeit und

[1]) loc. cit. S. 33.

ihre vorzügliche Haltbarkeit. Gegen Säuredämpfe ist das Material sehr beständig und kann ein Brüchigwerden erst nach monatelanger Benützung beobachtet werden. Die Durchsichtigkeit wird jedoch etwas beeinträchtigt durch Joddämpfe. Die Kappen können aber wieder aufgehellt werden durch Einlegen in Natriumthiosulfatlösung. Doch läßt sich die ursprüngliche Durchsichtigkeit nicht wieder erreichen. Immerhin kann ich sie in den Fällen, wo ein Luftabschluß zwischen Bürette und Titriergefäß angeraten ist, nur empfehlen. Um den Einfluß der Verdunstung von Jod bei nichtabgeschlossener Bürette zu untersuchen, stellte ich folgende Versuche an. Es wurden jedesmal 5 ccm Zinnchlorürlösung mit $\frac{1}{10}$ normaler Jodlösung titriert bis nahe zum Endpunkt der Reaktion und mit $\frac{1}{100}$ Normallösung dann austitriert. Die Jodlösung wurde mit aller sonstigen Vorsicht behandelt, nur daß bei der einen Versuchsreihe die Bürette oben offen blieb, während sie bei der anderen mit einem Porzellantiegel bedeckt war.

I. Reihe.		II. Reihe.	
5 ccm Zinnchlorür verbrauchten			
Bürette oben offen		Bürette mit Tiegel bedeckt	
No 1	23,92 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodl.	No. 11	23,82 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodl.
No. 2	24,09 » » » »	No. 12	23,88 » » » »
No. 3	24,04 » » » »	No. 13	23,82 » » » »
No. 4	23,96 » » » »	No. 14	23,86 » » » »
No. 5	24,05 » » » »	No. 15	23,86 » » » »
No. 6	24,19 » » » »	No. 16	23,86 » » » »
No. 7	23,90 » » » »	No. 17	23,88 » » » »
No. 8	23,90 » » » »	No. 18	23,86 » » » »
No. 9	24,08 » » » »	No. 19	23,87 » » » »
No. 10	23,88 » » » »	No. 20	23,86 » » » »
Mittel	24,00 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodl.	Mittel	23,86 ccm $\frac{1}{10}$ n. Jodl.

Vergleichen wir die beiden Mittelwerte, so finden wir einen ziemlich bedeutenden Unterschied. Er beträgt 0,14 ccm.

Da nun in 1000 ccm der Jodlösung ungefähr 12,7 g Jod enthalten sind, so würden die 0,14 ccm einer Verdampfung von 1,7 mg Jod entsprechen. Hiezu muß noch bemerkt werden, daß die Ablaufzeit der Lösungen den genauen Untersuchungen Harsters[1]) entsprechend nach dem 3 Tropfentempo geregelt war. Darnach ergab sich als Versuchsdauer durchschnittlich 5 Minuten. Die Temperatur schwankte bei sämtlichen Versuchen zwischen 21° und 22° C. Die Werte der ersten Versuchsreihe zeigen außerdem bei weitem nicht die Übereinstimmung unter sich, wie diejenige der zweiten Reihe. Die Versuche zeigen deutlich den Einfluß der Luft und der Temperatur, der sich bei der ziemlich hohen Konzentration der Lösung stark bemerkbar macht. Der Verschluß der Bürette durch Aufsetzen eines Tiegels ist jedoch vollständig genügend, auch wenn die Jodlösung längere Zeit in der Bürette stehen muß, wie folgende Versuche beweisen.

Jodverbrauch für 5 ccm Zinnchlorür.

No. 21	Jodlösung sogleich zugegeben	23,88	ccm
No. 22	» 20 Minuten i. d. Bürette gestanden	23,87	»
No. 23	» 20 » » » » »	23,88	»
No. 24	» 30 » » » » »	23,86	»
No. 25	» 30 » » » » »	23,88	»
No. 26	» 1 Stunde » » » »	23,90	»
No. 27	» 1,5 Stunden » » » »	23,90	»
No. 28	» 2 » » » » »	23,92	»

Wenn auch von Versuch 26 an sich ein deutlicher Mehrverbrauch an Jodlösung bemerkbar macht, so fällt derselbe doch nicht so sehr ins Gewicht und kommt besonders für meine späteren Untersuchungen nicht in Betracht, die ja nur ganz geringe Volumina der Jodlösung erfordern, da es sich nur darum handelt den Überschuß an Zinnchlorür zu bestimmen. Die Angaben Lunges, die Jodlösung an einem kühlen Ort aufzubewahren und beim Titrieren die Bürette verschlossen zu halten, sind daher berechtigt, aber den Einfluß des Lichtes auf die

[1]) loc. cit. Anhang S. 69—70.

Homogenität der Lösung scheint er dabei nicht berücksichtigt zu haben. Um die diesbezüglichen Angaben Harsters[1]) nachzuprüfen, stellte ich ebenfalls einige Versuche an. Es wurden wie oben immer 5 ccm Zinnchlorür mit Jodlösung unter Stärkezusatz titriert bis zum Eintritt der Blaufärbung.

Jodverbrauch für 5 ccm Zinnchlorür.[2])

I Reihe Die Jodlösung 3 Wochen in einer dem Licht ausgesetzten Flasche aufbewahrt		II. Reihe Die Jodlösung 3 Wochen im Dunkeln aufbewahrt	
No. 29	24,32 ccm $\frac{n}{10}$ Jodl.	No. 37	24,31 ccm $\frac{n}{10}$ Jodl.
No. 30	24,37 » » »	No. 38	24,34 » » »
No. 31	24,49 » » »	No. 39	24,37 » » »
No. 32	24,40 » » »	No. 40	24,37 » » »
No. 33	24,47 » » »	No. 41	24,37 » » »
No. 34	24,46 » » »	No. 42	24,35 » » »
No 35	24,38 » » »	No. 43	24,38 » » »
No 36	24,32 » » »	No. 44	24,38 » » »
Mittel	24,40 ccm $\frac{n}{10}$ Jodl.	Mittel	24,36 ccm $\frac{n}{10}$ Jodl.

Die beiden Versuchsreihen bestätigen die Ansicht Harsters, daß auch der Lichtempfindlichkeit der Jodlösung ein Teil ihrer Veränderlichkeit zuzuschreiben sei. Die Differenzen sind allerdings ziemlich unbedeutend. Den Vorschriften Lunges wäre noch hinzuzufügen: »Die Jodlösung ist an einem dunklen kühlen Ort aufzubewahren.« Ein besonderes Augenmerk ist noch auf die Reinigung der Jodbürette zu lenken. Dieselbe verliert ziemlich rasch ihre guten Eigenschaften und schlechtes Ablaufen tritt ein. Ich ließ sie daher nie feucht an der Luft stehen. Bei mehrtägigem Gebrauch ist es angeraten, sie wenigstens alle 6 Tage mit einer gesättigten Lösung von Kaliumbichromat und Schwefelsäure (etwa 3 g $K_2Cr_2O_7$

[1]) loc. cit. S. 9.

[2]) Die Versuche 29—44 wurden mit einer neu hergestellten Jodlösung ausgeführt.

auf 100 ccm H_2SO_4 konzentriert) über Nacht stehen zu lassen. Vor dem Gebrauch ist natürlich die trockene Bürette mit der Jodlösung einigemale durchzuspülen und die Lösung dann gut umzuschütteln.

II. Kontrollmaterial.

1) Chemisch reiner Salpeter.

Da der Kalisalpeter im Handel schon als sehr reines Präparat zugänglich ist, so konnte ich mich begnügen, denselben einigemale umzukristallisieren. 100 Tl. Wasser lösen bei 100° C 247 Tl. Salpeter und bei 114,1° C 327,4 Tl. Nach dreimaligem Umkristallisieren wurde derselbe auf Reinheit geprüft. Zu diesem Zweck wurden 100 g Salpeter in kaltem Wasser gelöst und mit Silbernitrat versetzt zur Prüfung auf Chloride. Erst nach dem Kochen und nachherigem Abkühlen zeigte sich nach längerem Stehen ein leichtes Opalisieren. Auf Zusatz von schwefliger Säure und etwas verdünnter Salpetersäure zum Filtrat des Chlorsilbers zeigte sich abermals ein schwaches Opalisieren. Ich wiederholte den Versuch indem ich zur chloridhaltigen Lösung noch schweflige Säure gab. Chloride und Chlorate gaben auf diese Weise nach längerem Stehen keinen wägbaren Niederschlag. Entsprechend dem großen Quantum Salpeters, das ich verwendete, durfte ich diese unwägbaren Mengen Chlorid und Chlorat wohl vernachlässigen. Der Nachweis von Perchlorat bereitete einige Schwierigkeiten. Ich wandte zu diesem Zweck das Verfahren von Breukeleven[1]) an, das auch H. Fresenius und Bayerlein[2]) empfiehlt. Es besteht darin, daß man zur Lösung ein wenig Rubidiumchlorid bringt, welches durch das Perchlorat in die rhombischen Kristalle von $RbClO_4$ verwandelt wird. Diese Kristalle werden durch Zusatz von Permanganatlösung lebhaft rot gefärbt, während die Lösung farblos wird. Unterm Mikroskop lassen sich die schön ge-

[1]) Rec. s. trav. chim. Pays-Bas 17. 94—95.
[2]) Z. f. anal. Chem. 37. 501.

färbten Rubidiumperchloratkristalle leicht unterscheiden von den ungefärbten Salpeterkristallen.

Nachdem ich mich durch ein paar Vorversuche unter absichtlicher Zugabe von Perchlorat von der Empfindlichkeit der Methode überzeugt hatte, löste ich wieder 100 g Salpeter, fällte mit 95 % Alkohol den größten Teil desselben aus der Lösung und konzentrierte das Filtrat sehr stark. Ein paar Tropfen dieser Lösung wurden mit etwas Kaliumpermanganatlösung und Rubidiumchlorid auf einen Objektträger gebracht und über einer schwachen Bunsenflamme erwärmt, bis an den Rändern der Lösung die Kristallisation begann. Nachdem die Lösung ganz eingetrocknet war, wurde unterm Mikroskop beobachtet. Es zeigten sich keine roten Kriställchen, während bei absichtlichem Zusatz von Perchlorat scharf begrenzte rote Kristalle mitten unter farblosen andern sichtbar waren Der Salpeter war also frei von Perchlorat.

Die Reinigung des Kalisalpeters war mithin vollkommen genug für meine Zwecke, da ich für meine Versuche im Höchstfalle 0,5 g Salpeter benötigte.

2) Bariumnitrat.

Dieses Salz, das ich zur Kontrolle meiner Untersuchungen verwendete, ist ebenfalls im Handel sehr rein erhältlich. Infolge der verhältnismässig geringen Löslichkeit — 100 Tl Wasser lösen bei 102° C 34,8 Tl. Bariumnitrat — können leichter lösliche Salze gut daraus entfernt werden, da sie ja in dem großen Volumen der Mutterlauge auch in der Kälte gelöst bleiben müssen. Ich begnügte mich daher mit zweimaligem Umkristallisieren und erhielt das Material als ganz feines Kristallmehl.

3) Eisendraht.

Zur Herstellung der Eisenchlorürlösungen für jeden Versuch benützte ich feinsten Blumendraht von 0,1 mm Dicke, der mit Schmiergelpapier blank geputzt und mit einem Tuche solange abgerieben wurde, bis er keine deut-

lichen Spuren mehr am Tuche zurück ließ. Dieses Material war für diese Bestimmungsmethode rein genug, da es ja immer im Überschuß angewandt und dieser Überschuß nicht wie bei der Kaliumpermanganatmethode bestimmt werden mußte.

4) Eine ungefähr 1fach normale Eisenchloridlösung.

Zu einigen Versuchen benützte ich eine annähernd 1fach normale Eisenchloridlösung. Dieselbe war hergestellt mit reinstem Eisenchlorid durch Auflösen der entsprechenden Menge in Normalsalzsäure und Auffüllen mit derselben Säure auf einen Liter. Nach einer neu in diesem Laboratorium ausgearbeiteten Methode war der Gehalt dieser Lösung auf gewichtsanalytischen Wege bestimmt worden. Die Fällung geschieht nach dieser Methode aus kochend heisser mit Schwefelwasserstoff gesättigter $\frac{1}{10}$ normaler Lösung mit Ammoniak. Das gefällte Eisensulfür wurde durch Abrösten in Oxyd verwandelt. 10 ccm dieser Ferrichloridlösung entsprachen nach einer Reihe von Versuchen 0,2633 g Eisenoxyd (Fe_2O_3) und 0,18419 g Eisen (Fe). Das spezifische Gewicht der Lösung betrug 1,0575 (bei 15^0).

5) Darstellung einer Eisenchlorürlösung.

Unter Benützung oben erwähnten Blumendrahtes von 0,1 mm Dicke, stellte ich mir einen Liter Eisenchlorürlösung her, die in 100 ccm ungefähr 1 g Eisen enthielt. Ein $1^1/_2$ Literkolben wurde mit Kohlensäure gefüllt, dann der gereinigte Blumendraht hineingegeben und in 600 ccm 6fach normaler Salzäure gelöst. Gegen Ende der Reaktion wurden noch 400 ccm konzentrierte Salzsäure zugegeben, sodaß die Lösung ungefähr 9fach normal in Bezug auf Salzsäure war. Zugleich wurde durch ein Gaseinleitungsrohr Kohlensäure durchgeleitet. Das Gasableitungsrohr tauchte während des ganzen Versuches in ein Gefäß mit Wasser. Sobald kein Wasserstoff mehr entwickelt wurde,

ließ ich erkalten und trieb dann, nachdem die suspendierten Teilchen sich abgesetzt hatten, durch Umkehren des Gasstromes die Flüssigkeit in die Vorratsflasche. Dieselbe war durch denselben Gasstrom erst mit Kohlensäure gefüllt worden, indem ich die in die Flüssigkeit eintauchende Glasröhre aus derselben herauszog. Es war mithin keine Oxydation durch Aufnahme von Luftsauerstoff möglich, außerdem konnten sich die suspendierten Teilchen während dieser Zeit ruhig absetzen. Die Lösung wurde in gut schliessender Flasche aufbewahrt.

III. Apparatur.

Nachdem ich mich über die Aufbewahrung und Behandlung der Jodlösung schon früher eingehend ausgesprochen habe, muß ich hier noch die Vorrichtungen besprechen, die zur Aufnahme der Zinnchlorürlösung dienten. Wegen der großen Empfindlichkeit der Zinnchlorürlösung muß die Entnahme der Flüssigkeit nach einem Vorschlag von Fresenius mittels Zu- und Ablaufbürette erfolgen.

Die Vorratsflasche der Zinnchlorürlösung, welche 3 Liter faßte, brachte ich infolgedessen auf erhöhtem Standpunkt an. Um ein Nachsaugen von Luft bei der Entnahme von Zinnchlorürlösung zu verhindern, mußte die Flasche mit einem Kohlensäureapparat verbunden werden. Ich benützte dazu einen kleinen Kipp'schen Apparat von $^1/_2$ Liter Volumen. Das Gaseinleitungsrohr (r_3) war mit dem Druckausgleichror (r_2) verbunden. Ein Glashahn (E), der zwischen Vorratsflasche und dem Kohlensäureapparat angebracht war, ermöglichte ein Absperren des ganzen Apparates gegen die atmosphärische Luft, wenn der Kohlensäureapparat nachgefüllt werden mußte. Da ich den Kohlensäureapparat ohne Waschflasche benützen wollte, um unnötige Komplikationen zu vermeiden, so reinigte ich den zu verwendenden Marmor vor dem Einfüllen in den Apparat erst durch Übergiessen mit verdünnter Salzsäure, um schädliche Gase wie Schwefelwasserstoff zu entfernen. Außer-

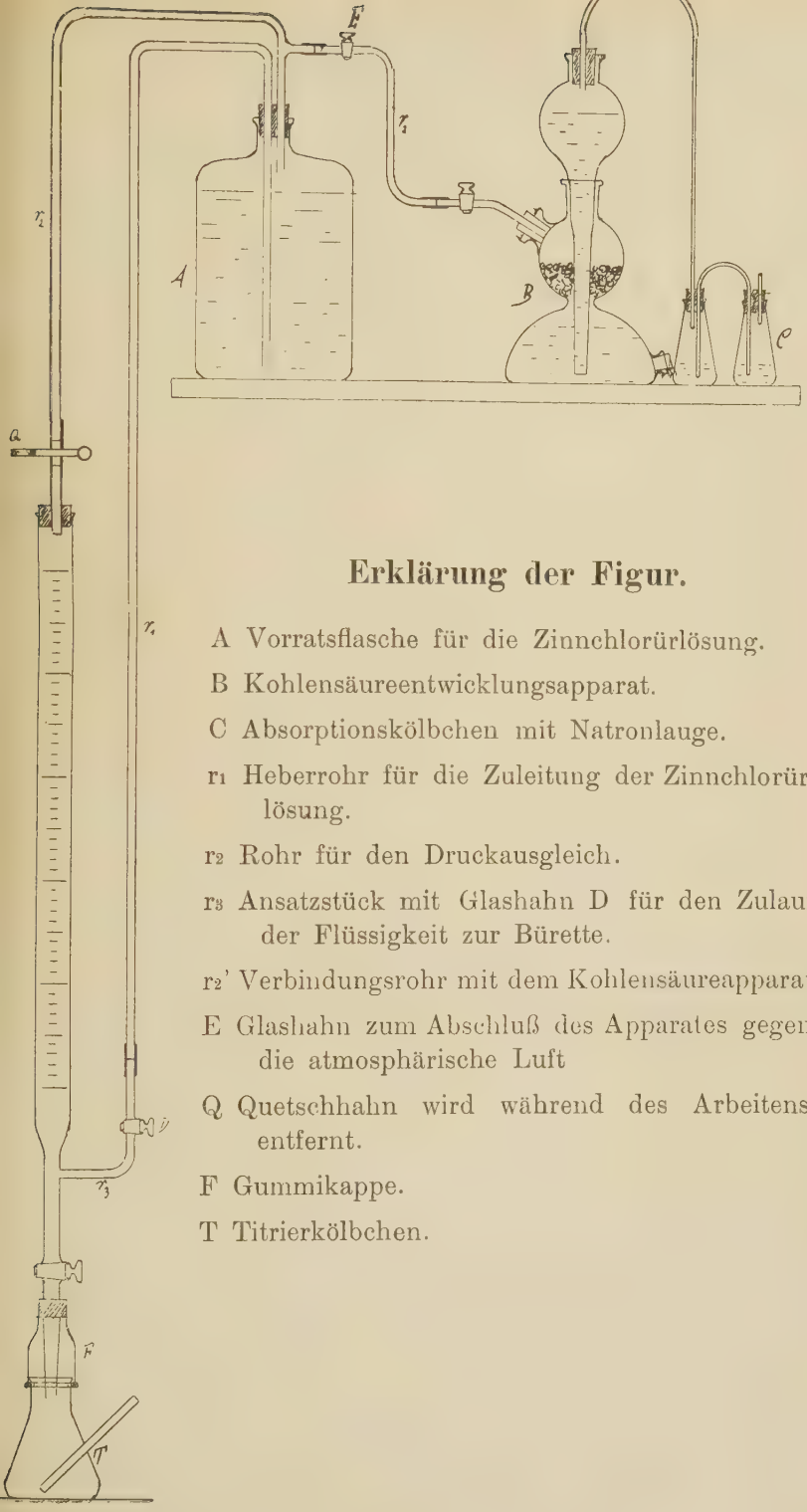
dem schaltete ich vor den Kohlensäureapparat ein Doppelkölbchen mit Natronlauge, um den Schwefelwasserstoff, der in der Atmosphäre enthalten war, abzuhalten.

Zur Entnahme der Zinnchlorürlösung diente das Heberrohr (r_1), das mit dem Ansatzrohr (r_3) der Bürette durch einen dickwandigen Kautschuckschlauch verbunden war. Dieses Ansatzrohr, das unterhalb der Teilung in die Bürette einmündete, war mit einem Glashahn (D) versehen, den ich an Stelle des Quetschhahns, wie ihn Harster verwendete, anbringen ließ. Ich erreichte damit, daß ich bei der Verbindung Hebe-Ansatzrohr Glas auf Glas setzen konnte. Außerdem konnte ein vorzeitiges Defektwerden des Verbindungsschlauches vermieden werden. Der Glashahn darf auf keinen Fall eingefettet werden, da das Zinnchlorür Fettteilchen in die Bürette führt, welche hier dann schlechtes Ablaufen bewirken. Dasselbe gilt auch für den Büretten-Ablaufhahn. Beide Hähne müssen von guter Qualität sein und ist darauf besonders zu achten, um späteren Unannehmlichkeiten aus dem Wege zu gehen. Ich konnte übrigens bei meinen Glashähnen selbst während der Ferienzeit ein Einwachsen nicht wahrnehmen. Durch den Druck, der auf denselben lastet, werden sie, ohnedies hinreichend feucht gehalten.

Die Bürette, die ich verwendete, war in 50 ccm geteilt. Ihre obere Öffnung war mit dem Druckausgleichrohr verbunden. Wegen der starken Konzentration der Lösung war ich gezwungen, die Teilung genau zu kontrollieren, was nach der von Harster angegebenen Methode geschah. Die Resultate sind in einem Anhang zusammengestellt nebst einer Kurve, aus welcher die Korrektionen der Volumina leicht entnommen werden können. Zur Ablesung der Zinnchlorürvolumina benützte ich die von Goekel[1]) verbesserte Bergmann'sche Visierblende.[2]) Diese Ablesungsmethode ist entschieden der Spiegelablesung vorzuziehen, wovon ich mich durch eigene Beobachtung überzeugen konnte.

[1]) Chem. Ztg. 1901, S. 1084.

[2]) Z. f. angew. Chem. 1898 S. 856.



Erklärung der Figur.

A Vorratsflasche für die Zinnchlorürlösung.

B Kohlensäureentwicklungsapparat.

C Absorptionskölbchen mit Natronlauge.

r_1 Heberrohr für die Zuleitung der Zinnchlorürlösung.

r_2 Rohr für den Druckausgleich.

r_3 Ansatzstück mit Glashahn D für den Zulauf der Flüssigkeit zur Bürette.

r_2' Verbindungsrohr mit dem Kohlensäureapparat

E Glashahn zum Abschluß des Apparates gegen die atmosphärische Luft

Q Quetschhahn wird während des Arbeitens entfernt.

F Gummikappe.

T Titrierkölbchen.

Zum Titrieren verwendete ich die schon von Harster genau beschriebenen Titrierkölbchen, die jedoch dem gewählten Flüssigkeitsvolumen entsprechend etwas größer konstruiert waren. Zum Abschluß gegen den Luftsauerstoff während des Titrierens benützte ich ebenfalls eine solche Gummikappe wie ich sie bereits für die Jodlösung empfohlen habe. Es ist jedoch zu empfehlen nicht die nämliche für zwei verschiedene Lösungen zu benützen, weil durch das Aufschieben der Gummikappen an die Büretten-spitze leicht Fehler entstehen können.

Experimenteller Teil.

I. Arbeitsbedingungen.

Wie bereits in der Einleitung bemerkt, handelt es sich bei meinen Versuchen im wesentlichen zunächst um die Einstellung von Zinnchlorür auf ein chemisch reines Nitrat. Aus naheliegenden Gründen verwendete ich Kalisalpeter, der ohne Schwierigkeit vom höchsten Reinheitsgrad erhalten werden kann. Da in der Titrimetrie grundsätzlich bei der Einstellung von Maßflüssigkeiten zunächst unter sich möglichst gute Übereinstimmung der Titrationen angestrebt wird, und die Frage, ob der erhaltene Wirkungswert wirklich theoretisch richtig sei, von sekundärer Bedeutung ist, war ich naturgemäß bestrebt, darnach zu trachten alle einschlägigen Arbeitsbedingungen so sorgfältig zu studieren, daß die Übereinstimmung der Resultate nicht einem Zufall anheimgegeben zu sein brauchte. Diese Bedingungen sind vor allem:

1) Konzentration und Säuregehalt der Eisenchlorürlösung,
2) Reinheit der Kohlensäure sowie Ermittlung der am meisten geeigneten Geschwindigkeit des anzuwendenden Stromes,
3) Einfluß der Säurekonzentration auf den Indikator.

1) Konzentration und Säuregehalt der Eisenchlorürlösung.

Was den Salzsäuregehalt der Eisenchlorürlösung betrifft, so liegen Versuche vor von Harster[1]), wonach eine 9fach normale Konzentration sich am besten zum Titrieren

[1]) loc. cit. S. 47.

von Eisenchloridlösung mit Zinnchlorür eignet. Auch ich führte mit einer 1fach normalen Eisenchloridlösung Versuche aus, von welcher immer je 10 ccm genau abgewogen und mit der berechneten Menge einer 10fach normalen Salzsäure und schliesslich Hinzufügung von Wasser bis zur Erreichung des Volumens von 100 ccm aufgefüllt wurden. Hierauf wurde die Lösung auf Siedetemperatur erhitzt und sofort mit Zinnchlorür titriert (Vers. 115—132).

Zunächst verwendete ich für Versuch 96—114 2 g Eisendraht (blank geputzter Blumendraht von 0,1 mm Dicke) auf je 100 ccm 9fach normaler Salzsäure. Die Lösung war also als Reduktionsreagens $\frac{1}{3}$ normal, in Bezug auf zweiwertiges Eisen $\frac{5}{7}$ normal.

Bei einer zweiten Serie von 133—137 wurden je 1 g in dem gleichen Volumen 9fach normaler Salzsäure gelöst, Die Lösung war also $\frac{1}{6}$ bezw. $\frac{5}{14}$ normal. Die Versuche zeigen, dass für 0,5 g Salpeter bereits 1 g Eisen ausreicht, um sämtliche Salpetersäure zu reduzieren.

Zur Vermeidung von Konzentrationsänderungen wandte ich einen Walther'schen Rückflusskühler an.

2) Einfluß des Reinheitsgrades und der Geschwindigkeit des zum Austreiben des Stickoxydgases verwendeten Kohlensäurestromes.

Schon Pelouze erkannte den Einfluß der Luft auf eine Eisenoxydullösung und glaubte durch seine Versuchsanordnung (in eine Spitze ausgezogene Glasröhre auf den Kolben aufgesetzt) größere Fehler vermieden zu haben. Fresenius[1]) fand diese Anordnung ungenügend und leitete in die Flüssigkeit Wasserstoff ein. Rose[2]) wandte statt Wasserstoffgas Kohlensäure an Eder[3]) brach dann mit den alten Kohlensäureapparaten, welche aus einer Woulff-

[1]) Annal. d. Chem. und Pharm. 106. 217.
[2]) Z. f. anal. Chem. 1. 304.
[3]) Z. f. anal. Chem. 16. 267.

schen Flasche mit einem bis auf den Boden reichenden Trichterrohr zum Nachgießen von Säure auf den in der Flasche befindlichen Marmor bestanden und setzte an deren Stelle den Kipp'schen Apparat. Die Fehlergrenze bei der Anwendung der älteren Apparate gibt er bis zu 10% und mehr an. Nach einigen Versuchen, die ich mit Kohlensäure aus dem Kipp'schen Apparat anstellte, indem ich in frisch bereitete Ferrochloridlösung dieses Gas einleitete, kann auch dieses Gas eine bedeutende Oxydation bewirken, was ich auf in dem Marmor occludierte Luft zurückführen mußte. Ich ging daher auch von diesem Typus ab und wählte den Thiele'schen Gasentwicklungsapparat, den Harster[1]) zu seinen Untersuchungen benützte. Die intensive Reinigung des Glases glaubte ich jedoch unterlassen zu können. Ich schaltete vor den Kohlensäureapparat nur eine Waschflasche mit Schwefelsäure zum Trocknen des Gases und prüfte die Kohlensäure nach ihrer Einwirkung auf Zinnchlorür durch verschieden langes Einleiten in diese Lösung. Es wurden jedesmal 5 ccm Zinnchlorürlösung mit Jodlösung titriert. Verbraucht wurden:

No.	Einleitungs-Dauer	Stromstärke	Verbr. an $\frac{n}{10}$ Jodl.
45	15 Min.	5 Blasen p Sek.	23,89 ccm
46	15 »	4 » » »	23,90 »
47	15 »	Starker Strom	23,91 »
48	30 »	5 Blasen p. Sek.	23,90 »
49	30 »	4 » » »	23,91 »
50	30 »	Starker Strom	23,88 »
51	60 »	5 Blasen p. Sek.	23,90 »
52	60 »	4 » » »	23,89 »
53	60 »	Starker Strom	23,90 »

Die Versuche zeigen, daß selbst ganz starke Ströme bei stundenlangem Einleiten keine Veränderung hervorrufen konnten. Ausserdem hatte ich bei meinen späteren Versuchen noch Gelegenheit zu bemerken, daß auch auf die empfindlichen Eisenchlorürlösungen das Gas keine

[1]) loc. cit. S. 26.

Wirkung ausübt. Vor jedem Versuch prüfte ich die Kohlensäure noch auf Schwefelwasserstoff, fand jedoch nie auch nur eine kleine Menge dieses schädlichen Gases. Nach diesen Versuchen kann die Kohlensäure aus dem Thiele'schen Apparat allein für feinere Zwecke in Betracht kommen.

Als Stromgeschwindigkeit fand ich am geeignetsten das Tempo von 4 Blasen in der Sekunde, welches leicht konstant gehalten werden kann und an dem Aufsteigen der Blasen in der Waschflasche ersichtlich ist. Den Beweis für die Richtigkeit der Wahl sollen die Versuche 104—110 erbringen.

3) Stärke; Einfluß der Säurekonzentration auf den Indikator.

Da die Endreaktion beim Titrieren einer Flüssigkeit mit Zinnchlorür nicht scharf ist, so hat schon Fresenius[1]), der diese Reaktionsmethode zum erstenmal für die Titration von Eisenlösungen anwandte, zur Vermeidung von grösseren Fehlern die Jodlösung als Hilfsmittel eingeführt und benützt Stärkelösung zur Erkennung des Endpunktes der Reaktion. Wenn auch einige Autoren der Verwendung von Stärke als Indikator nicht geneigt sind, wie Pflueger, der von dessen Verwendung deshalb absieht, weil das Auge für den gelblichen Farbenton von gelöstem Jod sehr empfindlich sei oder Chapmann und Schenk[2]), die deshalb darauf verzichten, weil Zinnchlorür durch organische Substanzen wie Stärke oxydiert werde, so ist es doch nicht geraten, beim Titrieren von Eisenchoridlösungen den Indikator fallen zu lassen. Denn das Erkennen des Auftretens der gelben Farbe der Jodlösung ist bei Eisenlösungen, die immer etwas gelblich gefärbt sind, sehr schwierig. Auch kann durch das Einleiten von Kohlensäure gegen Ende der Reaktion leicht eine Farbenänderung vorgetäuscht werden, die tatsächlich nicht vorhanden ist. Einen anderen

[1]) Z. f. anal. Chem. I. 26 (1862).

[2]) The Laboratory Vol. 1. 152 (1867).
Z. f. anal. Chem. 6. 372 (1867).

Ausweg glaubte Zengeli[1]) gefunden zu haben durch die Angabe eines empfindlichen Indikators, der den kleinsten Überschuß von Zinnchlorür scharf und deutlich angibt. Er wollte dabei die zweite Titration mit Jodlösung vermeiden, indem er von der Ansicht ausging, dadurch würden die Fehlerquellen verdoppelt. Als Indikator schlägt er ein molybdänsaures Salz vor. Dieselben haben nämlich die Eigenschaft in saurer Lösung (Salzsäure oder Schwefelsäure) sich bei Zugabe eines Reduktionsmittels blau zu färben. Gegen diesen Vorschlag ist nun folgendes einzuwenden. Bei der starken Konzentration der Zinnchlorürlösung ist es sehr schwierig einen Überschuß zu vermeiden durch tropfenweises Zuführen der Lösung. Führt man aber den Umschlag durch Abstreifen der Zinnchlorürlösung an der Bürettenspitze herbei, so ist es fraglich, ob damit die Resultate genauer werden sollen. Es entspricht ja schon ein $\frac{1}{100}$ ccm der Lösung einer Eisenmenge von 0,3 mg. Da man nun gewöhnlich einen Tropfen zu $\frac{1}{20}$ ccm annehmen kann, so wird es gewiß schwer sein, den fünften Teil eines solchen Tropfens ohne Überschuß abzustreifen. Man darf daher wohl sagen: das Titrieren mit Zinnchlorürlösung geschieht auf diese Weise immer mit leicht meßbarem Überschuß. Abgesehen ist dabei noch von Ablesefehlern, die hier leicht entstehen können, da doch gewöhnlich zwischen zwei Teilstrichen abgelesen werden muß, man also immer auf Schätzung angewiesen ist. Ein weiteres Bedenken besteht darin, daß gegen Ende der Reaktion die Einwirkung der Zinnchlorürlösung auf die Eisenlösung ziemlich träge erfolgt, also auch dadurch Täuschungen möglich sind. Immerhin mag der Indikator für die Praxis grosse Vorteile bieten, die in einer schnellen Erledigung der Titrationen bestehen und ist in diesem Falle die Zinnchlorürmethode als direkte Methode der Kaliumpermanganatmethode als Restmethode entschieden vorzuziehen. Zu der Ansicht Zengelis jedoch, daß durch das zweite Titrieren

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Ges. 34. 2046 (1901).

mit Jodlösung auch die Fehlerquellen verdoppelt werden, muß ich folgendes bemerken: es ist richtig, daß durch den Gebrauch zweier Instrumente derselben Art die Fehlerquellen verdoppelt werden, dagegen nicht immer die Fehler selbst. In unserem Falle z. B. wo die beiden Lösungen, Zinnchlorür und Jod direkt entgegengesetzt wirken, müssen Fehler, die im gleichen Sinne begangen werden, sich immer teilweise kompensieren. Für genauere Untersuchungen wird man daher immer die Jodlösung zu Hilfe nehmen, um einen Überschuß an Zinnchlorür zu bestimmen.

Es handelt sich nun nur noch darum, die Empfindlichkeit der Stärke nach verschiedenen Gesichtspunkten hin zu betrachten. Schon Fresenius[1]) hat gezeigt, daß die Temperatur, bei welcher man die Jodstärkereaktion hervorzurufen sucht, von größtem Einfluß auf ihre Empfindlichkeit ist, sowie daß es ganz verschiedene Verdünnungen sind, bei welchen die Reaktion überhaupt noch eintritt und bei welchen andererseits eine einmal entstandene wieder verschwindet. Auch fand er, daß die Anwesenheit von Säuren und Salzen von Einfluß auf die Empfindlichkeit der Reaktion ist und gab als Grenze derselben an bei 13^0 C $\frac{1}{330000}$ Jod bei einem Gehalt an Jodkalium von $\frac{1}{250000}$ und bei 0^0 C $\frac{1}{660000}$ bei einem Gehalt von Jodkalium von $\frac{1}{500000}$. Meineke[2]), der die Einflüsse von verschiedenen Salzen weiter untersuchte, fand, daß der Eintritt der Reaktion beschleunigt werde durch Zusatz von Jodkalium, daß aber auch andere Salze ähnliche Wirkung ausüben. Insbesondere sind es die Jodide dann die Chloride und Sulfate.

Für mich war es von besonderem Interesse, den Einfluß von Salzsäure zu studieren, da ja meine Untersuchungen immer mit salzsauren Lösungen auszuführen waren. Har-

[1]) Annal. d. Chem. und Pharm. 102. 184.
[2]) Chem. Z. 18. 157—160 (1894).

ster[1]) hat zwar auch in dieser Hinsicht Versuche angestellt, doch hat er ganz andere Volumina angewandt, als sie für meine Untersuchungen nötig waren, sodaß es nicht überflüssig erscheint, hier die betreffenden eigenen Untersuchungen folgen zu lassen. Zunächst führte ich Versuche aus unter Änderung der Salzsäurekonzentration. Das Volumen war wie für alle meine Untersuchungen 100 ccm. Ich setzte 0,5 ccm 1% Stärkelösung zu und ließ $\frac{1}{100}$ normale Jodlösung zutropfen, bis eben Blaufärbung eintrat.

No.	ccm Salzsäure	$\frac{n}{100}$ Jodlösung		Tropfen
54	100 0n	0,275 ccm	—	8
55	» 0n	0,275 »	—	8
56	» 1n	0,150 »	—	4
57	» 1n	0,150 »	—	4
58	» 2n	0,200 »	—	5
59	» 2n	0,200 »	—	5
60	» 3n	0,225 »	—	6
61	» 3n	0,225 »	—	6
62	» 4n	0,350 »	—	9
63	» 4n	0,350 »	—	9
64	» 5n	0,435 »	—	11
65	» 5n	0,435 »	—	11
66	» 6n	0,500 »	—	14
67	» 6n	0,500 »	—	14
68	» 7n	0,700 »	—	20
69	» 7n	0,700 »	—	20
70	» 8n	1,30 »	—	33
71	» 8n	1,30 »	—	33
72	» 9n	3,90 »	—	90
73	» 9n	3,91 »	—	91

Die Versuche zeigen, daß Salzsäurekonzentrationen von 1—4fach normal eine Beschleunigung der Reaktion bewirken gegenüber reinem Wasser, daß dann aber rasch die verzögernde Wirkung stärkerer Konzentration eintritt,

[1]) loc. cit. S. 13.

die sich auch dadurch erkennbar macht, daß die Farbenreaktion in grün umschlägt. Das starke Ansteigen des Verbrauchs an $\frac{1}{100}$ normaler Jodlösung würde nun die Verwendung dieser Lösung zum Titrieren stark saurer Lösungen sehr in Frage stellen, wenn uns nicht in den Jodiden insbesondere im Kaliumjodid ein Mittel zu Gebote stünde um die Reaktion empfindlicher zu machen. Ich stellte daher weitere Versuche an, indem ich außer den 0,5 ccm Stärkelösung (1%) noch 0,5 ccm 1fach normale Jodkaliumlösung zusetzte.

No.	ccm Salzsäure		$\frac{1}{100}$ Jodlösung		Tropfen
74	100	0n	0,075 ccm	—	2
75	»	0n	0,075 »	—	2
76	»	1n	0,075 »	—	2
77	»	1n	0,075 »	—	2
78	»	2n	0,075 »	—	2
79	»	2n	0,075 »	—	2
80	»	3n	0,075 »	—	2
81	»	3n	0,075 »	—	2
82	»	4n	0,075 »	—	2
83	»	4n	0,075 »	—	2
84	»	5n	0,075 »	—	2
85	»	5n	0,075 »	—	2
86	»	6n	0,100 »	—	3
87	»	6n	0,100 »	—	3
88	»	7n	0,225 »	—	6
89	»	7n	0,150 »	—	4
90	»	8n	0,450 »	—	12
91	»	8n	0,400 »	—	10
92	»	9n	1,00 »	—	20
93	»	9n	1,00 »	—	20

Diese Versuche zeigen, daß der Verbrauch an Jodlösung erst konstant bleibt bis zu 5fach normaler Salzsäurekonzentration und daß er von da ab wieder zunimmt, doch nicht mit der Schnelligkeit, wie in der vorigen Versuchsreihe. Die günstige Wirkung des Jodkaliumzusatzes

ist deutlich erkennbar. Meine Resultate stimmen jedoch nicht überein mit denen von Harster und ich konnte keinen Mehrverbrauch von Jodlösung mit steigender Konzentration von 1—6fach normal erkennen. Ich führte daher die Versuche noch einmal aus unter Anwendung desselben Volumens wie Harster, fand aber auch damit keine Änderung der Resultate abgesehen natürlich von einem relativ geringeren Verbrauch an Jodlösung. Da nun Harster die Konzentration seiner Stärkelösung nicht angegeben hat und ich nach dem Lehrbuch von Kiliani[1]) eine 1% Lösung benützte, so glaube ich die Differenzen zwischen meinen und den Harster'schen Versuchsreihen in einer Verschiedenheit der Stärkelösung erkennen zu müssen. Einen weiteren Zusatz von Jodkalium und Stärke unterließ ich und versuchte nicht wie Harster den Fehler, der durch die Salzsäurekonzentration entsteht, praktisch zu eliminieren, sondern brachte auf Grund obiger Versuchstabelle (Versuch 74—93) nach einem Vorschlag von Fresenius[2]) bei den einzelnen Resultaten die gefundenen Werte als Korrektion an. Statt Kartoffelstärke wendete ich wie Harster eine nach dem Rezept von Lintner[3]) hergestellte lösliche Stärke an. Die abgewogene Menge Stärke wird zum Gebrauch mit dem entsprechenden Quantum kochenden Wassers (1:100) übergossen. Die Lösung ist ganz klar und hält sich in gut verschlossenem Gefäß lange unverändert. Als Indikator bediente ich mich nach obigen Auseinandersetzungen für alle meine Untersuchungen eines Zusatzes von 0,5 ccm 1fach normaler Jodkaliumlösung und 0,5 ccm 1% Stärkelösung und brachte immer oben schon erwähnte Korrektion an.

4) Blinde Versuche.

Nachdem ich mich so über den Einfluß der wesentlichen Versuchsbedingungen orientiert hatte, ging ich an

[1]) Anal. Chem. 5. Aufl. S. 107.
[2]) Annal. d. Chem. und Pharm. 102. 184.
[3]) Journ. f. prakt. Chem. 34. 378 (1886).

die Ausführung der Titerstellung und zwar in folgender Weise: 2 g feinster Blumendraht von ca. 0,1 mm Dicke wurde ganz blank geputzt in ein Kölbchen mit eingeschmolzenem Gaseinleitungsrohr gegeben, die Luft durch Kohlensäure aus dem Kölbchen verdrängt und 36 ccm[1]) 6fach normale Salzsäure zugegeben. In dieser Salzsäure wurde das Eisen fast ganz durch Erwärmen auf dem Wasserbade gelöst und hierauf 63 ccm 12fach normaler Salzsäure nachgegossen (um das konstante Volumen von 100 ccm 9fach normal zu machen.) Auf das Kölbchen war ein kleiner Walther-Kühler aufgesetzt, dessen Gasableitungsrohr in ein Gefäß mit Wasser eintauchte. Während der ganzen Versuchsdauer wurde Kohlensäure eingeleitet. Nachdem das Eisen vollständig gelöst war, was nach 20 Minuten geschehen war, wobei die Lösung auch in der Hitze vollkommen farblos sein muß, ließ ich erkalten, verstärkte dann den Kohlensäurestrom und warf das bereit gehaltene Wägegläschen mit dem zu bestimmenden Nitrat in das Kölbchen, das ich sefort wieder verschloß. Hierauf wurde wieder allmählich erhitzt und im kochendem Wasserbad unter Einleitung eines stärkeren Kohlensäurestromes das Stick-Oxyd aus der Lösung ausgetrieben. Durch vorsichtiges Umschütteln suchte ich den Prozeß zu beschleunigen. Nachdem alles Stickoxyd aus der Lösung entfernt war, was ich dadurch prüfte, daß ich ein frisches Gefäß mit Wasser vorlegte und etwa gebildete salpetrige Säure mit Jodkalium und Stärke nachwies, wurde der Versuch unterbrochen und in die heisse Lösung direkt unter Einleitung von Kohlensäure Zinnchlorür zugefügt bis zur Entfärbung. Hierauf wurde ohne den Kohlensäurestrom zu unterbrechen rasch abgekühlt durch Einstellen des Titriergefäßes in kaltes Wasser und dann der Zinnchlorürüberschuß mit Jodlösung zurücktitriert. Der Hals des Gefäßes ist während des Abkühlens mit Gummistopfen verschlossen, der eine

[1]) Zum Lösen von 2 g Eisen sind rund 12 ccm (genau 11,57 ccm) 6fach normale Salzsäure notwendig. Dazu ist noch ein zweifacher Überschuß gerechnet.

Glasröhre mit feiner Spitze trägt. Während des Titrierens mit Jodlösung ist der Kohlensäurestrom abzustellen und erst beim Titrieren mit $\frac{n}{100}$ Jodlösung unmittelbar nach dem Zufluß der $\frac{n}{10}$ Lösung wieder schwach in Gang zu setzen.

In dem folgenden werde ich nun die Versuche anführen, die ich unter Änderung der verschiedenen Versuchsbedingungen angestellt habe. Bevor ich an die eigentliche Bestimmung der Nitrate ging, machte ich einige blinde Proben mit Eisenchlorürlösungen auf etwa vorhandenes Eisenchlorid um eventuell einen der Methode anhaftenden konstanten Fehler seiner Grösse nach zu bestimmen.

Ich löste zu diesem Zweck immer 2 g Blumendraht in oben angegebener Weise auf und titrierte mit Zinnchlorür.

No. 94. Zugegeben 1,0 ccm $Sn\,Cl_2$; verbrauchte Jodlösung 5,10 ccm entsprechend 1,00 ccm Zinnchlorür. Infolgedessen wirklich verbrauchtes Zinnchlorür 0,00 ccm.

No. 95. Zugegeben 1,0 ccm $Sn\,Cl_2$; verbrauchte Jodlösung 5,10 ccm entsprechend 1,00 ccm Zinnchlorür. Infolgedessen wirklich verbrauchtes Zinnchlorür 0,00 ccm.

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß im Laufe der Versuchsausführung selbst kein Sauerstoff aufgenommen wird.

Nun machte ich einige Versuche indem ich auf 2 g Eisen ungefähr 0,5 g Salpeter anwandte. Da ich nicht bei 15° beobachten konnte, so mußte jedes Zinnchlorürvolumen auf 15° reduziert werden.

No. 96. Angewandt 0,5040 g KNO_3 Temp. 20°

zugegeben	32,5 ccm	$Sn\,Cl_2$
zugegeben $\frac{n}{10}$ Jodl.	12,45 ccm	2,55 ccm $Sn\,Cl_2$
verbraucht	29,95	» » »
Auf 15° reduziert	29,90	» » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,856 g KNO_3 oder 27,934 g Fe

No. 97. Angewandt 0,5003 g KNO_3	Temp. 20°
Zugegeben	31 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 6,35 ccm	1,3 » » »
Verbraucht	29,70 » » »
Auf 15° reduziert	29,68 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,856 g KNO_3 oder 27,934 g Fe

No. 98. Angewandt 0,4977 g KNO_3	Temp. 21°
Zugegeben	30 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,045 ccm	0,42 » » »
Verbraucht	29,58 » » »
Auf 15° reduziert	29,52 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,859 g KNO_3 oder 27,938 g Fe

Die Versuche zeigen eine sehr gute Übereinstimmung[1]). Die Versuchsanordnung, wie sie oben angeführt wurde, kann infolgedessen als vollkommen zweckentsprechend bezeichnet werden. Bei den folgenden Versuchen habe ich der leichteren Übersichtlichkeit halber jeweils gleiche Substanzmengen abgewogen. Sie sollen besonders den Beweis liefern dafür, welch' grossen Einfluß die Temperatur des Arbeitsraumes auf die Resultate ausüben kann.

No. 99. Angewandt 0,5017 g KNO_3	Temp. 17°
Zugegeben	30,5 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,6 ccm	0,734 » » »
Verbraucht	29,766 » » »
Auf 15° reduziert	29,750 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,863 g KNO_3 oder 27,945 g Fe

[1]) Versuch No. 96 als Norm angenommen bewegen sich die Unterschiede nur bis zu 0,02%.

No. 100. Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 20°

Zugegeben	30,5 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,4 ccm	0,694 » » »
Verbraucht	29,806 » » »
Auf 15° reduziert	29,750 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,863 g KNO_3 oder 27,945 g Fe

No. 101. Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 21,5°

Zugegeben	30,5 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,36 ccm	0,686 » » »
Verbraucht	29,814 » » »
Auf 15° reduziert	29,750 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,863 g KNO_3 oder 27,945 g Fe

No. 102. Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 20°

Zugegeben	30,5 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,475 ccm	0,709 » » »
Verbraucht	29,791 » » »
Auf 15° reduziert	29,740 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,869 g KNO_3 oder 27,955 g Fe

No. 103. Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 19°

Zugegeben	30,5 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,48 ccm	0,712 » » »
Verbraucht	29,788 » » »
Auf 15° reduziert	29,750 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,863 g KNO_3 oder 27,945 g Fe

Vergleicht man in diesen Versuchen die beobachteten Zinnchlorürvolumina mit den reduzierten, so weisen diese ganz beträchtliche Unterschiede auf. Bei der höchsten Temperatur in Versuch No. 101 beträgt dieser Unterschied 0,064 ccm was einer Salpetermenge von 1 mg entspricht. Eine solche Menge verdient wohl Berücksichtigung, zumal

da die Versuche zeigen, welch' gute Übereinstimmung bei genauem Arbeiten erreicht werden kann. Harster hat versucht durch praktische Hilfsmittel, sorgfältige Kühlung der Zinnchlorürlösung mittels Thermoregulators unter Anlegen von Kühlmänteln um die Bürette und das Zuflußrohr die Fehler des Temperatureinflusses zu eliminieren, ohne sich jedoch über die Größe dieser Fehler Rechenschaft zu geben. Über diese Größe kann nur die Bestimmung des Ausdehnungskoeffizienten Aufschluß geben.

II. Einstellung der Zinnchlorürlösung unter Änderung der Versuchsbedingungen.

1) Änderung der Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes.

Bereits Fresenius[1]) hat darauf hingewiesen, daß die vollständige Austreibung des durch Reduktion der Salpetersäure gebildeten Stickoxydgases ebenso wie das Abhalten des Luftsauerstoffes für den Ausfall der Resultate von besonderem Einfluß ist. Den hieraus möglicherweise auftretenden Fehlerquellen wird durch Einleiten von Kohlensäure während der ganzen Dauer des Reduktionsprozesses vorzubeugen gesucht. Es ist klar, daß die Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes eine besondere Rolle spielt. Jedenfalls kann ohne weiteres angenommen werden, daß bei Anwendung eines raschen Stromes beiden erwähnten Fehlerquellen wirksamer begegnet wird, als mit einem langsamen Strom. Andererseits ist zu berücksichtigen, daß bei einem zu lebhaften Tempo Verluste eintreten können durch Verspritzen der Lösung. Wenn auch die befürchteten Fehler sich teilweise gegenseitig kompensieren, indem unvollständiges Austreiben des Stickoxyds und Oxydation des Eisenchlorids durch atmosphärischen Sauerstoff eine Verminderung des Wirkungswertes, mechanische Verluste aber eine Erhöhung desselben im Gefolge haben, so hat

[1]) Annal. d. Chem. und Pharm. 106. 217. (1858).

man den Grad der Kompensation doch nicht in der Hand. Jedenfalls ist es geboten durch eine Versuchsreihe sich über die Größe und Richtung dieser Fehler zu orientieren, um sie möglicherweise vermeiden zu können.

No. 104. Kohlensäure eingeleitet 1 Blase per Sekunde während des ganzen Versuchs.

Angewandt 0,4994 g KNO_3	Temp. 21°
Zugegeben	30 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösuug 0,8 ccm	0,164 » » »
Verbraucht	29,836 » » »
Auf 15° reduziert	29,77 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,775 g KNO_3 oder 27,800 g Fe

No. 105. Kohlensäure eingeleitet 2 Blasen pro Sekunde während des ganzen Versuchs

Angewandt 0,5027 g KNO_3	Temp. 18°
Zugegeben	30,5 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,86 ccm	0,585 » » »
Verbraucht	29,915 » » »
Auf 15° reduziert	29,88 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,824 g KNO_3 oder 27,880 g Fe

No. 106. Kohlensäure eingeleitet 1 Blase pro Sekunde beim Einwerfen des Nitrats verstärkt auf 5 Blasen.

Angewandt 0,5019 g KNO_3	Temp. 18°
Zugegeben	30,5 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,14 ccm	0,641 » » »
Verbraucht	29,859 » » »
Auf 15° reduziert	29,83 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,825 g KNO_3 oder 27,883 g Fe

No. 107. Kohlensäure eingeleitet 2 Blasen pro Sekunde beim Einwerfen des Nitrats verstärkt auf 5 Blasen.

Angewandt 0,5022 g KNO_3 Temp. 20°
Zugegeben 30,5 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,0 ccm 0,615 » » »
Verbraucht 29,885 » » »
Auf 15° reduziert 29,83 » » »

1000 ccm Zinnchlorür entsprechen
16,836 g KNO_3 oder 27,901 g Fe

No. 108 Kohlensäure eingeleitet 3 Blasen pro Sekunde beim Einwerfen des Nitrats verstärkt auf 5 Blasen.
Angewandt 0,5037 g KNO_3 Temp. 16°
Zugegeben 30,5 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,83 ccm 0,578 » » »
Verbraucht 29,922 » » »
Auf 15° reduziert 29,91 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,840 g KNO_3 oder 27,909 g Fe

No. 109. Kohlensäure eingeleitet 4 Blasen pro Sekunde während des ganzen Versuches.
Angewandt 0,5012 g KNO_3 Temp. 15°
Zugegeben 30,5 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,7 ccm 0,758 » » »
Verbraucht 29,742 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,853 g KNO_3 oder 27,929 g Fe.

No. 110. Kohlensäure eingeleitet 4 Blasen pro Sekunde beim Einwerfen des Nitrats verstärkt auf 5 Blasen.
Angewandt 0,5039 g KNO_3 Temp. 19°
Zugegeben 31 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 5,25 ccm 1,082 » » »
Verbraucht 29,918 » » »
Auf 15° reduziert 29,88 » » »

1000 ccm Zinnchlorür entsprechen
16,864 g KNO_3 oder 27,947 g Fe

Aus dieser Versuchsreihe ist ersichtlich, daß mit zuneh-

mender Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes sich der Wirkungswert der Zinnchlorürlösung erhöht und zwar um ca. $^1/_2$%. Es frägt sich nun, welche von den erhaltenen Zahlen die richtigen sind, die niedrigeren oder die höheren. Wie bereits bemerkt, verursacht in der Lösung zurückgebliebenes Stickoxyd sowie durch Einwirkung des Luftsauerstoffes gebildetes Eisenchlorid eine Verminderung des Titers. Durch Ausschluß dieser Fehler wird derselbe erhöht, sind also selbstverständlich die höheren Werte als die richtigeren anzusehen, wenn keine weiteren Fehlerquellen hereinspielen. Dieser Schluß stimmt auch mit der Erfahrungstatsache überein, daß durch einen raschen Strom das auszutreibende Gas vollständiger beseitigt und auch der Zutritt eines anderen Gases von aussen besser verhindert wird. Auf Grund dieser Ergebnisse wählte ich für die folgenden Versuche stets einen Kohlensäurestrom von ca. 4 Blasen in der Sekunde. Während des Auflösens des Eisens in der Salzsäure kann die Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes ohne Schaden verringert werden, da der entwickelte Wasserstoff schon zur Abhaltung des Luftsauerstoffs beiträgt. Man läßt jedoch zweckmässig immer einen schwachen Strom durch die Flüssigkeit gehen, um zu verhüten, daß sich in dem Gaseinleitungsrohr des Titrierkölbchens festes Salz abscheidet.

2) Einfluß der Anwendung eines Rückflußkühlers.

Die bereits oben ausgesprochene Befürchtung, daß durch die Verwendung eines raschen Kohlensäurestromes mechanische Verluste durch Verspritzen der Lösung eintreten könnten, veranlaßte mich, nachdem ich mich auf Grund der vorhergehenden Versuche zur Anwendung eines verhältnismässig raschen Stromes entschliessen mußte, zu ermitteln, ob dadurch tatsächlich merkliche Fehler entstehen. Ich machte je zwei Versuche mit und ohne Anwendung eines Rückflußkühlers.

a) Versuche ausgeführt mit Rückflußkühler.

No. 111. Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 19°

Zugegeben	30,5 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,48 ccm	0,712 » » »
Verbraucht	29,788 » » »
Auf 15° reduziert	29,75 » » »

1000 ccm Zinnchlorür entsprechen
16,863 g KNO_3 oder 27,945 g Fe

No. 112. Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 20,5°

Zugegeben	30,5 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,365 ccm	0,686 » » »
Verbraucht	29,814 » » »
Auf 15° reduziert	29,756 » » »

1000 ccm Zinnchlorür entsprechen
16,860 g KNO_3 oder 27,941 g Fe

b) Versuche ausgeführt ohne Rückflußkühler.

No. 113 Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 20°

Zugegeben	30,5 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,52 ccm	0,720 » » »
Verbraucht	29,780 » » »
Auf 15° reduziert	29,728 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,882 g KNO_3 oder 27,976 g Fe

No. 114 Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 21,5°

Zugegeben	30,5 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,465 ccm	0,706 » » »
Verbraucht	29,794 » » »
Auf 15° reduziert	29,725 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,878 g KNO_3 oder 27,97 g Fe

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß bei Anwendung eines Rückflußkühlers der Wirkungswert eine Erniedrigung erfährt und zwar nach meinen Versuchen um

ca. $\frac{1}{10}$ %. Es ist also ohne Zweifel für genaue Analysen die Anwendung eines Kühlers geboten. Das Versuchsergebnis lehrt ferner, daß die unter Anwendung eines raschen Kohlensäurestromes bei den Versuchen 109 und 110 erhaltenen hohen Wirkungswerte aller Wahrscheinlichkeit nach richtig sein dürften, da bei diesen Versuchen ein Rückflußkühler verwendet wurde und dadurch die durch mechanische Verluste zu befürchtende Erhöhung des Wirkungswertes ausgeschaltet wurde. Da wie bereits bemerkt mechanische Verluste eine Erhöhung des Wirkungswertes hervorbringen, so folgt aus der Vermeidung solcher Verluste, daß die bei Versuch 109 und 110 erhaltenen Wirkungswerte den tatsächlichen nicht überschreiten.

3) Änderung der Salzsäurekonzentration.

Was den Einfluß der Salzsäurekonzentration beim Titrieren von Eisenlösungen betrifft, so führte Harster eine Reihe von Versuchen aus, die zu dem Ergebnis führten, daß die Wirkungswerte bis 4 fach normaler Salzsäurekonzentration zunahmen und von da an wieder abnahmen und bei 9 fach normaler Konzentration ihren höchsten Wert erreichten. Um diese Ergebnisse nachzuprüfen, führte ich eigene Versuche aus. Ich benützte zu diesem Zweck oben schon beschriebene 1 fach normale Eisenchloridlösung. Die Eisenlösung wurde immer genau abgewogen und unter Zugabe der den verschiedenen Konzentrationen entsprechenden Menge Salzsäure auf 100 ccm aufgefüllt. Hierauf wurde die Lösung auf Siedetemperatur erhitzt und sofort mit Zinnchlorür titriert.

	Salzsäurekonz.	Angew. Eisenmenge.	Verbr. $Sn Cl_2$.
No. 115.	1 fach norm.	0,5525 g	19,860 ccm
No. 116.	» »	0,5508 »	19,885 »
No. 117.	2 » »	0,5508 »	20,279 »
No. 118.	» »	0,3667 »	13,217 »
No. 119.	3 » »	0,5493 »	19,773 »
No. 120.	» »	0,3669 »	13,215 »

	Salzsäurekonz.	Angew. Eisenmenge.	Verbr. $SnCl_2$.
No. 121.	4fach norm.	0,5493 g	19,773 ccm
No. 122.	» »	0,3661 »	13,188 »
No. 123.	5 » »	0,3665 »	13,175 »
No. 124.	» »	0,3668 »	13,235 »
No. 125.	6 » »	0,3667 »	13,213 »
No. 126.	» »	0,3670 »	13,218 »
No. 127.	7 » »	0,3664 »	13,211 »
No. 128.	» »	0,3669 »	13,219 »
No. 129.	8 » »	0,3665 »	13,224 »
No. 130.	» »	0,3674 »	13,231 »
No. 131.	9 » »	0,3660 »	13,230 »
No. 132.	» »	0,3671 »	13,212 »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen bei Versuch			
No. 115.	27,819 g Fe	Im Mittel.	Salzsäurekonz.
No. 116.	27,699 » »	27,759 g Fe	1fach norm.
No. 117.	27,793 » »		
No. 118.	27,743 » »	27,768 » »	2 » »
No. 119.	27,780 » »		
No. 120.	27,764 » »	27,772 » »	3 » »
No. 121.	27,780 » »		
No. 122.	27,760 » »	27,770 » »	4 » »
No. 123.	27,816 » »		
No. 124.	27,712 » »	27,764 » »	5 » »
No. 125.	27,753 » »		
No. 126.	27,765 » »	27,759 » »	6 » »
No. 127.	27,732 » »		
No. 128.	27,774 » »	27,753 » »	7 » »
No. 129.	27,713 » »		
No. 130.	27,771 » »	27,742 » »	8 » »
No. 131.	27,663 » »		
No. 132.	27,786 » »	27,724 » »	9 » »

Wenn auch die Werte der einzelnen Versuchspaare unter sich der wünschenswerten Übereinstimmung entbehren, so kommt man doch durch Vergleichung der Mittelwerte unter sich zu einem ähnlichen Ergebnis wie Harster, nämlich daß die Werte von 1—4fach normaler Salzsäure-

konzentration zunächst zunehmen und von 4fach normal ständig sich verringern, um wie auch Harster feststellte bei 9fach normaler Konzentration ein Minimum zu erreichen. Daß dieser Minimalwert mehr Wahrscheinlichkeit für sich hat der richtige zu sein als die höheren, geht aus einer einfachen Überlegung hervor, wie sie auch Harster in seiner »Kritik der erhaltenen Wirkungswerte« anstellte. Ich wählte daher wie Harster für meine Untersuchungen eine 9fach normale Salzsäurekonzentration.

4) Veränderung der Konzentration der Eisenchlorürlösung.

Da 34 g KNO_3 56 g Eisen entsprechen, so wären für 0,5 g KNO_3

$$34 : 56 = 0{,}5 : x;\ x = 0{,}82 \text{ g Fe}$$

erforderlich. Es müßte also z. B. bereits 1 g Eisen vollständig genügen, um die in der erwähnten Salpetermenge erhaltene Salpetersäure zu reduzieren. Um mich davon zu überzeugen führte ich folgende Versuche aus:

No. 133. Angewandt 0,5017 g KNO_3; 1 g Fe; Temp. 19,5°

Zugegeben	30,5 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,511 ccm	0,714 » » »
Verbraucht	29,786 » » »
Auf 15° reduziert	29,739 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,870 g KNO_3 oder 27,957 g Fe

No. 134. Angewandt 0,5017 g KNO_3; 1 g Fe; Temp. 20,5°

Zugegeben	30,5 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,36 ccm	0,683 » » »
Verbraucht	29,817 » » »
Auf 15° reduziert	29,745 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,866 g KNO_3 oder 27,950 g Fe

No. 135. Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 18°

Zugegeben	30,5 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,52 ccm	0,708 » » »
Verbraucht	29,792 » » »
Auf 15° reduziert	29,75 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,863 g KNO_3 oder 27,945 g Fe

No. 136. Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 17,5°

Zugegeben	30,5 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,60 ccm	0,722 » » »
Verbraucht	29,778 » » »
Auf 15° reduziert	29,752 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,863 g KNO_3 oder 27,945 g Fe

No. 137. Angewandt 0,5017 g KNO_3 Temp. 17°

Zugegeben	30,5 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 3,64 ccm	0,730 » » »
Verbraucht	29,770 » » »
Auf 15° reduziert	29,749 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,864 g KNO_3 oder 27,947 g Fe

Aus diesen Versuchen folgt, daß der geringe Überschuß von Eisenchlorür bereits hinreicht, um die der angewandten Menge entsprechende Salpetersäure vollständig zu reduzieren.

5) Eisenchlorürlösung.

In der Absicht die zur Auflösung des notwendigen Eisens beanspruchte Zeit zu sparen, machte ich Versuche mit einer Eisenchlorürlösung, die der früher angewandten ungefähr gleichwertig war, sodaß 0,5 g Salpeter benützt werden konnten. Je 100 ccm dieser Lösung wurden mit Zinnchlorür unter gleichzeitigem Einleiten von Kohlensäure auf etwa vorhandenes Eisenchlorid geprüft. Die Proben wurden aus der Vorratsflasche entnommen und

tunlichst rasch in die mit Kohlensäure gefüllten Titrierkölbchen gebracht und titriert.

No. 138. 100 ccm der Eisenlösung erforderten 0,094 ccm $SnCl_2$
No. 139. » » » » » 0,120 » » »
No. 140. » » » » » 0,200 » » »
No. 141. » » » » » 0,200 » » »
No. 142. » » » » » 0,200 » » »
No. 143. » » » » » 0,250 » » »

Nach einigen Tagen stellte ich abermals mit der gleichen Lösung Versuche an.

No. 144. 100 ccm der Eisenlösung erforderten 1,000 ccm $SnCl_2$
No. 145. » » » » » 1,300 » » »
No. 146. » » » » » 1,350 » » »

Aus diesen Versuchen geht hervor, daß schon in der hier in Betracht kommenden Arbeitszeit eine sehr merkliche Zunahme des Eisenoxydgehaltes zu konstatieren ist, daß sich also die Anwendung einer Eisenchlorürlösung wohl kaum empfehlen wird. Ich versuchte nun den Oxydgehalt durch Zugabe von wenig Ferrum reductum vor Benützung der Chlorürlösung zu beseitigen. Solange nur wenig Chlorid in der Lösung war, gelang dies ja ganz gut, waren aber einmal grössere Mengen Chlorid gebildet, so dauerte die Reduktion zu lange und erforderte zu große Mengen Eisen. Ich war daher genötigt diese Versuche aufzugeben und glaube nach den gemachten Wahrnehmungen von der Anwendung von Eisenchlorürlösungen abraten zu müssen.

6) Bestimmung der Salpetersäure in Bariumnitrat.

Nachdem ich so die Wirkungsweise der einzelnen Versuchsbedingungen eingehend studiert hatte, konnte ich an die Bestimmung der Salpetersäure in Nitraten herantreten. Da jedoch die Zinnchlorürlösung zu Ende gegangen war, mußte ich mir eine neue herstellen, die ich wie die erste nach der früheren Vorschrift bereitete. Den Wirkungswert derselben bestimmte ich nun durch Einstellen auf

reinsten Kalisalpeter, den ich auch zu den bisherigen Versuchen benützt hatte. Um möglichst genau die gleichen Versuchsbedingungen zu erhalten, habe ich auch bei diesen Einstellungsversuchen die Salpetermengen immer gleich gewählt und konnte somit sicher sein übereinstimmende Resultate zu erhalten.

No. 147. Angewandt 0,3372 g KNO_3; 1 g Fe; Temp. 21°

Zugegeben	20,6 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,57 ccm	0,544 » » »
Verbraucht	20,056 » » »
Auf 15° reduziert	20,015 » » »

1000 ccm Zinnchlorür entsprechen
16,847 g KNO_3 oder 27,919 g Fe

No. 148. Angewandt 0,3372 g KNO_3; 1 g Fe; Temp. 19°

Zugegeben	20,6 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,67 ccm	0,564 » » »
Verbraucht	20,036 » » »
Auf 15° reduziert	20,008 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,853 g KNO_3 oder 27,929 g Fe

No. 149. Angewandt 0,3372 g KNO_3; 1 g Fe; Temp. 20°

Zugegeben	20,6 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,6 ccm	0,549 » » »
Verbraucht	20,051 » » »
Auf 15° reduziert	20,015 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,847 g KNO_3 oder 27,919 g Fe

No. 150. Angewandt 0,3372 g KNO_3; 1 g Fe; Temp. 21°

Zugegeben	20,6 ccm Sn Cl_2
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,58 ccm	0,543 » » »
Verbraucht	20,056 » » »
Auf 15° reduziert	20,015 » » »

1000 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen
16,847 g KNO_3 oder 27,919 g Fe

Der Wirkungswert meiner Zinnchlorürlösung ist demnach:

16,847 in Bezug auf KNO_3
10,324 in Bezug auf NO_3
27,919 in Bezug auf Fe

Unter Benützung dieses Wirkungswertes führte ich nun einige Bestimmungen der Salpetersäure mit Bariumnitrat aus. Um für diesen Fall gleiche Versuchsbedingungen wie bei der Titerstellung zu erhalten, wählte ich die der angewandten Menge Salpeter äquivalente Menge Bariumnitrat.

No. 151 Angewandt 0,4357 g $Ba(NO_3)_2$; 1 g Fe Temp. 21,5°

Zugegeben	20,6 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,54 ccm	0,541 » » »
Verbraucht	20,059 » » »
Auf 15° reduziert	20,013 » » »

0,4357 g Bariumnitrat entsprechen 0,2067 g NO_3
20,013 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,2066 g NO_3
Dies sind 99,96% der theoretischen Ausbeute.

No. 152. Angewandt 0,4357 g $Ba(NO_3)_2$; 1 g Fe Temp. 19,5°

Zugegeben	20,5 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,17 ccm	0,456 » » »
Verbraucht	20,044 » » »
Auf 15° reduziert	20,014 » » »

Diese Menge Zinnchlorürlösung entspricht 0,2066 g NO_3
Dies sind 99,97% der theoretischen Ausbeute.

No. 153. Angewandt 0,4357 g $Ba(NO_3)_2$; 1 g Fe; Temp. 22°

Zugegeben	20,5 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 2,06 ccm	0,436 » » »
Verbraucht	20,064 » » »
Auf 15° reduziert	20,016 » » »

Diese Menge Zinnchlorürlösung entspricht 0,2066 g NO_3
Dies sind 99,97% der theoretischen Ausbeute.

Die Methode liefert also unter Einhaltung der von mir gewählten Versuchsbedingen ausgezeichnete Resultate.

Es frägt sich nun nur noch, bis zu welcher Emdfindlichkeit sich die Methode treiben läßt. Da 1000 ccm meiner Zinnchlorürlösung 16,847 g Salpeter entsprechen, so entspricht $\frac{n}{100}$ ccm dieser Lösung einer Menge von 0,168 mg. Mit Hilfe der $\frac{1}{100}$ normalen Jodlösung sollte man diese Menge noch leicht messen können, da ja $\frac{1}{100}$ ccm der Zinnchlorürlösung ungefähr $^1/_2$ ccm dieser Jodlösung entspricht.

No. 154. Angewandt 0,0017 g KNO_3; 0,5 g Fe; Temp. 21,5°

Zugegeben	0,4 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 1,37 ccm	0,288 » » »
Verbraucht	0,112 » » »
Auf 15° reduziert	0,112 » » »

0,0017 g KNO_3 entsprechen 0,00104 g NO_3
0,112 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,00115 g NO_3
» » » » 0,00189 g KNO_3
Dies sind 110,9% der angewandten Menge Salpeter.

No. 155. Angewandt 0,0017 g KNO_3; 0,5 g Fe; Temp. 22°

Zugegeben	0,4 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 1,36 ccm	0,287 » » »
Verbraucht	0,113 » » »
Auf 15° reduziert	0.113 » » »

0,113 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,00116 g NO_3
» » » » 0,00190 g KNO_3
Dies sind 111,8% der angewandten Menge Salpeter.

No. 156. Angewandt 0,0017 g KNO_3; 0,5 g Fe; Temp. 22°

Zugegeben	0,4 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 1,36 ccm	0,287 » » »
Verbraucht	0,113 » » »
Auf 15° reduziert	0,113 » » »

0,113 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,00190 g KNO_3
Dies sind 111,8% der angewandten Salpetermenge.

No. 157. Angewandt 0,0008 g KNO_3; 0,2 g Fe; Temp 21,5°

Zugegeben	0,2 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 0,76 ccm	0,161 » » »
Verbraucht	0,039 » » »

0,039 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,00040 g NO_3
» » » » 0,00065 g KNO_3
Dies sind 81% der angewandten Menge Salpeter.

No. 158. Angewandt 0,0008 g KNO_3; 0,2 g Fe; Temp. 22°

Zugegeben	0,4 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 1,64 ccm	0,346 » » »
Verbraucht	0,054 » » »

0,054 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,000909 g KNO_3
Dies sind 113,7% der angewandten Menge Salpeter.

No 159. Angewandt 0,0008 g KNO_3; 0,2 g Fe; Temp. 20°

Zugegeben	0,2 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 0,78 ccm	0,164 » » »
Verbraucht	0,036 » » »

0,036 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,00060 g KNO_3
Dies sind 75,7% der angewandten Menge Salpeter.

No. 160. Angewandt 0,0022 g $Ba(NO_3)_2$; 0,2 g Fe; Temp. 22°

Zugegeben	0,4 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 1,38 ccm	0,295 » » »
Verbraucht	0,105 » » »

0,0022 g $Ba(NO_3)_2$ enthält 0,00106 g NO_3
0,105 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,00108 g NO_3
Dies sind 101,9% gegenüber der berechneten Menge.

No. 161. Angewandt 0,0022 g $Ba(NO_3)_2$; 0,2 g Fe; Temp. 22°

Zugegeben	0,4 ccm $Sn Cl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung 1,37 ccm	0,288 » » »
Verbraucht	0,112 » » »

0,112 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,00115 g NO_3
Dies sind 109,0% gegenüber der berechneten Menge.

No. 162. Angewandt 0,0022 g $Ba(NO_3)_2$; 0,2 g Fe; Temp. 22°

Zugegeben		0,4 ccm $SnCl_2$
$\frac{n}{10}$ Jodlösung	1,35 ccm	0,285 » » »
Verbraucht		0,115 » » »

0,115 ccm Zinnchlorürlösung entsprechen 0,00118 g NO_3
Dies sind 111,9% gegenüber der berechneten Menge.

Die Versuche zeigen, daß sehr wohl noch kleine Mengen Salpetersäure nachgewiesen werden können. Wenn auch die Resultate nicht die gewünschte Genauigkeit aufweisen, so ist dies auf die geringe Substanzmenge zurückzuführen, bei deren Anwendung etwaige Fehler sich gegenüber den früher angewandten Mengen 100—1000fach vergrößern. Es ist ja schon nicht leicht, so kleine Mengen wie ich sie benützt habe, genau abzuwiegen. Rechnet man noch die Fehler dazu, die durch Benützung der Jodlösung und der Stärke entstehen können, so sind 25% Unterschied eigentlich gering bei einer Substanzmenge von 0,0008 g KNO_3 Dieselben 25% würden bei der früher angewandten Substanzmenge nur 0,06% ausgemacht haben.

Ich möchte nicht unterlassen zum Schluß nochmals darauf hinzuweisen, daß übereinstimmende und genaue Resultate bei Titrationen mit Zinnchlorür nur nach erfolgter Reduktion der abgelesenen Volumina auf die Normaltemperatur unter Berücksichtigung der Fehler der Bürettenteilung zu erwarten sind [1]) Ich habe daher besondere Sorgfalt auf die Erfüllung dieser Voraussetzungen verwendet und insbesondere, was bisher von allen Autoren unterlassen wurde, den Ausdehnungskoefficienten der Zinnchlorürlösung bestimmt und den erhaltenen Wert, der den entsprechenden für das Wasser um das 1,9fache übersteigt, bei den Reduktionen verwendet. Um ein Bild davon zu geben, in welcher Größenordnung sich die möglichen Differenzen bewegen, komme ich hier auf die Titrationsergebnisse der Versuche 99—103 zurück. Zur Reduktion von 0,5017 g Kalisalpeter wurde als Mittel von

[1]) Wegen der ziemlich hohen Konzentration ($\frac{1}{2}$ n).

4 unter sich auf 0,03 ccm, also vorzüglich übereinstimmender Titrationen 29,745 ccm (auf 15° reduziert) verbraucht. Der Gehalt meiner Zinnchlorürlösung entspricht also 16,866 g Kalisalpeter (im Liter). Für jeden einzelnen, von 15° verschiedenen Temperaturgrad würde sich das für die angegebene Menge Salpeter verbrauchte Volumen um 0,01 ccm[1]) erhöhen. Und der Wirkungswert meiner Zinnchlorürlösung würde sich daraus zu 16,861 g Kalisalpeter berechnen, was einer Differenz von 0,03% pro Grad Temperaturerhöhung entsprechen würde. Eine z. B. bei 20° ausgeführte Titration würde also bereits mit einem Fehler in der Bestimmung des Wirkungswertes von 0,15%[2]) behaftet sein. Mit anderen Worten: bestimme ich mit einer auf chemisch reinen Kalisalpeter unter Berücksichtigung des Ausdehnungskoefficienten eingestellten Zinnchlorürlösung bei 20° den Gehalt einer Probe chemisch reinen Kalisalpeters[3]), so finde ich statt 100% in Wirklichkeit 100,15% dagegen unter Berücksichtigung der Temperaturkorrektion tatsächlich 100% bezw. einen hievon minimal abweichenden Wert, wie aus Versuch 99—103 ersichtlich ist.

[1]) Das Volumen von 29,745 ccm multipliziert mit dem Ausdehnungskoefficienten der Zinnchlorürlösung 0,000349.

[2]) Wobei die aus der Ungenauigkeit der Bürettenteilung stammenden Fehler noch nicht berücksichtigt sind.

[3]) In beiden Fällen sind die Fehler der Bürettenteilung eliminiert.

Anhang.

Kalibrierung meiner zur Messung der Zinnchlorürlösung verwendeten Bürette.

Wegen der hohen Konzentration der Maßflüssigkeit war ich genötigt, die Bürette, mit welcher ich die Zinnchlorürvolumina messen wollte, genau zu kontrollieren. Es geschah dies durch Auswiegen derselben mit Wasser unter Anwendung der von Harster beschriebenen verbesserten Methode. Insbesondere regelte ich nach Harster die Auslaufgeschwindigkeit der Flüssigkeit so, daß immer 3 Tropfen pro Sekunde der Bürettenspitze entfielen. Da mir jedoch eine Beobachtung der Volumina bei 15° nicht möglich war, so mußte ich die erhaltenen Volumenwerte alle auf 15° reduzieren. Es geschah dies nach einer Tabelle in Treadwells[1]) Lehrbuch der analytischen Chemie in welcher die Zulagentafel von Schlösser für den Barometerstand von 720 mm berechnet ist.

Ich gebe die erhaltenen Werte für 10, 20, 30, 40 und 50 ccm an, die ich auf diese Weise bestimmt habe. Zwischenwerte berechnete ich nicht, sondern stellte die erhaltenen Werte in ein Koordinatensystem zusammen, dessen Abscisse die Bürettenvolumina und dessen Ordinate die Korrektionen in $\frac{1}{100}$ ccm trägt. Bei dieser Anordnung sind die Zwischenwerte leicht auf der Kurve aufzufinden und es bleibt ein mühsames Berechnen derselben erspart.

Einen Nachlauf der Flüssigkeit konnte ich auch bei stundenlangem Stehen nicht beobachten.

Ich fand nun folgende Werte.

Von	0--10	ccm	beträgt	das	Volumen	bei	15°	10,0498
»	0—20	»	»	»	»	»	»	20,1186
»	0—30	»	»	»	»	»	»	30,1646
»	0—40	»	»	»	»	»	»	40,2445
»	0—50	»	»	»	»	»	»	50,3650

[1]) Quant. Analyse 4. Aufl. S. 400.

Inhalts-Verzeichnis.

	Seite
Geschichtliche Entwicklung der Methode	1—6
Vorbereitender Teil	6—23
I. Konzentration, Zusammensetzung und Eigenschaften der Lösungen	6—16
a) Die Zinnchlorürlösung	6—10
b) Die Jodlösung	10—16
II. Kontrollmaterial	16—19
1) Chemisch reiner Salpeter	16—17
2) Bariumnitrat	17
3) Eisendraht	17—18
4) Eine ungefähr 1fach normale Eisenchloridlösung	18
5) Darstellung einer Eisenchlorürlösung	18—19
III. Apparatur	19—22
Experimenteller Teil	23—51
I. Arbeitsbedingungen	23—36
1) Konzentration und Säuregehalt der Eisenchlorürlösungen	23—24
2) Einfluß des Reinheitsgrades und der Geschwindigkeit des zum Austreiben des Stickoxydgases verwendeten Kohlensäurestromes	24—26
3) Stärke; Einfluß der Salzsäurekonzentration auf den Indikator	26—31
4) Blinde Versuche	31—36
II. Einstellung der Zinnchlorürlösung unter Änderung der Versuchsbedingungen	36—51
1) Änderung der Geschwindigkeit des Kohlensäurestromes	36—39
2) Einfluß der Anwendung eines Rückflußkühlers	39—41
3) Änderung der Salzsäurekonzentration	41—43
4) Veränderung der Konzentration der Eisenchlorürlösung	43—44
5) Eisenchlorürlösung	44—45
6) Bestimmung d. Salpetersäure in Bariumnitrat	45—51
Anhang: Kalibrierung meiner Meßbürette für die Zinnchlorürlösung	52